

論 文

UDC 662.749.2.017 : 669.162.263.43 : 669.162.263.25 : 533.15 : 661.97 : 541.127.1

コークスのソリューションロス反応の化学反応速度*

小林 三郎**・大森 康男***

The Chemical Reaction Rate of the Solution Loss of Coke

Saburo KOBAYASHI and Yasuo OMORI

Synopsis :

The chemical reaction rate of the solution loss with carbon dioxide was measured for conventional metallurgical coke and formed coke. The data for the rate obtained by the authors and other investigators were analyzed with several rate equations for the gasification of carbonaceous materials.

The values of the apparent activation energy of the reaction obtained from these data were between 50 and 70 kcal/mol with the rate equations proposed by GADSBY, ERGUN, and TURKDOGAN-VINTERS. Furthermore, it was found that the values of the kinetic parameters were most uniform for all of these data with the Ergun equation, where the values of the apparent activation energy of the gasification and the enthalpy of the so called oxygen-exchange reaction were between 60 and 70 kcal/mol and between 14 and 17 kcal/mol respectively.

In the presence of any neutral gas, the Ergun equation was of lower precision, because of only one gas composition term, p_{CO_2}/p_{CO} in it. On the other hand, even in the presence of neutral gases, the rate could be expressed with a great precision by means of the Gadsby equation or the Turkdogan-Vinters equation ; the latter was not so much precise as the former.

1. 緒 言

コークスの炭酸ガスによるソリューションロス反応は、一般に化学反応、ガスのコークス細孔内拡散、粒子表面におけるガス境膜内拡散、また吸熱反応であるため伝熱などの諸過程から成る。したがって、ソリューションロスの化学反応速度を知るには、以下の方法が考えられる。第1に、化学反応が律速する条件下で実験を行う。第2に、総括反応速度の挙動を化学反応律速領域まで外延して、反応速度を評価する。第3に、化学反応以外の諸過程の動力学的因子が既知の場合には、総括反応速度から間接的に反応速度を評価する。従来の報告には、細粒コークスを用いた第1の方法に属するものが多いが^{1)~5)}、この方法は反応律速に要する実験条件が厳しく、それが不十分な場合には、反応速度が過少に評価される。したがって、化学反応速度の特性を知るには、他の方法による結果をも考慮する必要がある。

炭材の炭酸ガスによるガス化の化学反応速度は、一酸

化炭素の反応妨害作用のため、Langmuir-Hinshelwood型の速度式により表わされるが⁶⁾、仮定する反応機構、律速過程などの相違により、若干異なつた数種の式が提案されている。コークスに関しても、適用する式が研究者間で必ずしも同一でないこと、式に含まれるパラメータの式間における相互関係が明らかでないことなどのため、ソリューションロスの化学反応速度の特性を統一的に理解することが困難である。

著者らは、第3の方法によるには未知の因子が多すぎるため、第2の方法により、CO₂-CO混合ガスによるソリューションロスの化学反応速度を評価し、すでに報告されている諸結果をも用いて、速度式およびパラメータを検討し、反応速度の特性を明らかにした。

コークスの試料としては通常のや金用コークスおよび最近開発製造されている高炉用成型コークスを用いた。

2. 実 験

試料のガス化実験には、その内部にアルミナ球(1cmφ)

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 27 日受付 (Received Sept. 27, 1976)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

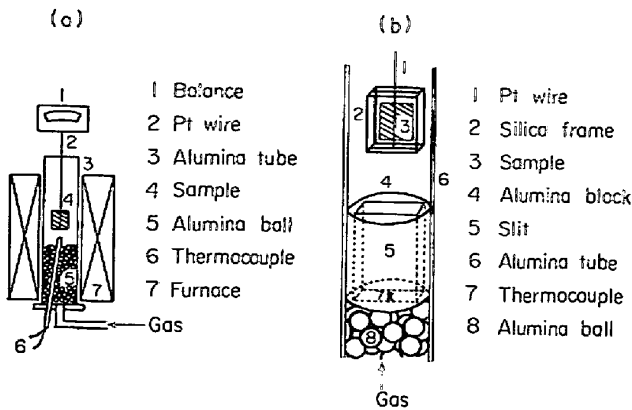


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for gasification.

を下端から高さ 60 cm まで充填してガス予熱帯としたアルミナ反応管 (内径 5.2 cm ϕ) を Fig. 1(a) に示したように、シリコニット電気炉中に設置した装置を用いた。

冶金用コークス塊 (灰分 10.2~11.5%) あるいは成型コークスブリケット (灰分 9.5~10.3%) から、平板状に切り出し、厚さが一様な四角形の平板に整形したものを試料とした。物性値と寸法を Table 1 に示したが、真密度はピクノメータ、見かけ密度は JIS 法(*) および真密度と平板試料容積、により得た値を示す。

試料周辺におけるガス流路の形状は、Fig. 1(a) に示したように、予熱帯直上の円筒空間のものと、Fig. 1(b) に示したように、予熱帯上端にはめこんだ円筒形アルミナブロックにあけた断面積 3.5 \times 1.0 cm 2 、長さ 11 cm のスリットの 2 つの場合がある。

平板試料表面におけるガス境膜抵抗および試料の厚さのガス化速度におよぼす影響を知るため、以下のような実験を行った。

2.1 境膜内拡散抵抗の影響

この場合には、ガス流を容易に高速化するため、上記スリットを用いた。成型コークスブリケットから切り出した厚さ 0.065 cm、幅 3 cm の平板試料を、Fig. 1(b) に示した石英製フレームに白金線にて固定し、これを天秤より白金線にてブロック上部に懸垂し、窒素雰囲気中

で予熱し、恒量に達したのち、スリット内に挿入し、炭酸ガスを送つた。一定時間後再び窒素で置換し、試料をスリットから引き上げ、試料の重量減少量を測定した。ガス流量は 1~40 NI/min、試料のたて長さは 1~4 cm とし、試料に関するレイノルズ数を 2 \times 10 3 ~3 \times 10 3 とした。なお試料の板面がガス流に平行になるよう留意した。実験温度は 1000, 1100, 1200 $^{\circ}$ C とした。

2.2 試料厚さの影響

冶金用コークス(m) および成型コークス(f) から切り出した 3 \times 3 cm 2 、厚さ 0.1~0.5 cm (m・コークス)、0.05~0.35 cm (f・コークス) の平板を試料とした。試料の板面と側面の面積比は小さく (Table 1)、ガスの拡散は主として板面を通して行われる。CO $_2$ のみを用いる場合、Fig. 1(a) に示したように、窒素雰囲気中で白金線にて天秤より予熱帯直上に懸垂し、恒量に達したのち、CO $_2$ を送り重量の経時変化を読み取つたが、CO $_2$ -CO 混合ガスを用いる場合は、2.1 と同様の操作をした。前者の場合、温度 800~1100 $^{\circ}$ C、CO $_2$ 流量 20~30 NI/min、後者の場合、900~1300 $^{\circ}$ C、 p_{CO_2}/p_{CO} =0.045~3.0、ガス流量 5~21 NI/min にてガス化した。試料に関するレイノルズ数は 200~800 であつた。

なおガスはすべて、シリカゲル、五酸化リンにより十分乾燥して使用し、ガス化は大気圧下で行つた。また、電気炉の温度は、試料直下 2 cm の所に下方より挿入した Pt-Pt-Rh(13%) 熱電対により自動制御した。

3. 実験結果

反応率の経時変化の一例を Fig. 2 に示したが、m、f・コークスとも反応率はガス組成に無関係に約 20% までは時間に対して直線的に増大する。そこで、この範囲内でガス化速度を

$$R_M = (dW/dt) / (12W_0) \dots \dots \dots (1)$$

と定義する。ここで、 W_0 , W はそれぞれ時間 $t=0$, t における試料の質量である。

3.1 境膜内拡散抵抗の影響

反応管あるいはスリットを流れるガスの流速は、これ

Table 1. Physical properties and size of slab sample of coke.

Sample	Density ρ_0 (g/cm 3)	App. density ρ_a (g/cm 3)	Porosity ϵ	Face (cm 2)	Thickness (mm)	S_{side}/S_p
Metallurgical coke	1.94	0.94* 0.74~0.93	0.52* 0.62~0.52	3 \times 3	1~5	0.06~0.25
Formed coke	1.94	1.30* 1.20~1.37	0.33* 0.38~0.30	3 \times 3	0.5~3.5	0.03~0.19

* JIS method

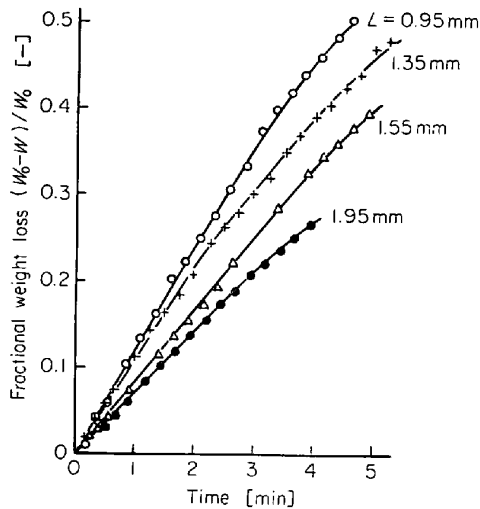


Fig. 2. Gasification rate of metallurgical coke (1 200°C, CO₂=100%, flow rate=30Nl/min, L=V_p/S_p).

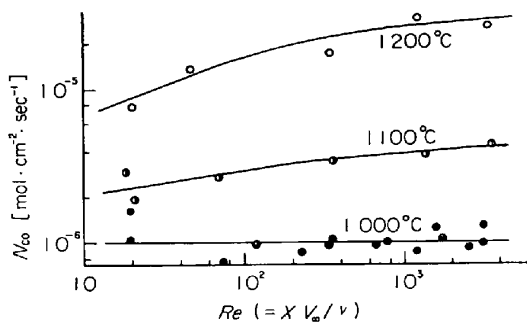
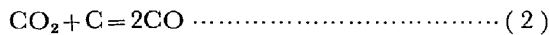


Fig. 3. Relation between gasification rate and Reynolds number (formed coke, 0.65 mm thickness).

ら固体壁の摩擦抵抗のために、厳密には一様ではないが、試料表面における境膜以外では、ガス流速は一様として、試料に関する境膜抵抗を近似的に評価する。

ガス化反応



により、試料の外表面から放出される CO の流束 N_{CO} のレイノルズ数 $Re = X \cdot v_\infty / \nu$ に対する関係を Fig. 3 に示したが、1 100°C 以上の温度では、境膜抵抗は無視し得ないことが明らかである。ここで、X は試料のたて長さ、v_∞ はガスの空筒の線速度、ν はガスの動粘性係数である。

気流本体から試料表面へ拡散する CO₂ およびその逆方向に拡散する CO の分子量と流束の差異が境膜厚さにおよぼす影響は、無次元流束 K により推測することができる⁸⁾。Re < 10⁵ なので、境膜は層流境界層と考えられる。そこで、試料の全外表面のうち、物質移動の大部分を担うガス主流に平行な面に対して、層流境界層を考

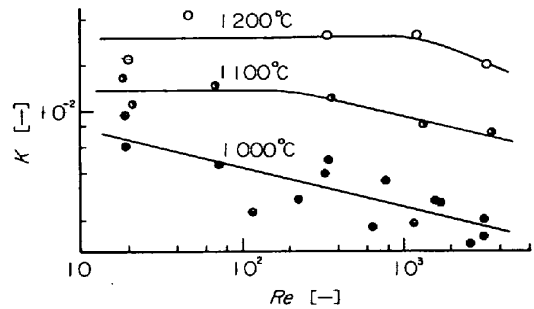


Fig. 4. Relation between dimensionless mass flux K and Reynolds number.

えると、CO₂ と CO の流束の量論関係

$$2N_{\text{CO}_2} = -N_{\text{CO}} \dots\dots\dots (3)$$

より

$$K = 2(M_{\text{CO}} - M_{\text{CO}_2}/2) Re^{1/2} N_{\text{CO}} / (\rho_g v_\infty) \dots (4)$$

を得る。ここで、M_i は成分 i の分子量、ρ_g はガスの密度である。K の値を Fig. 4 に示したが、K は 0.05 以下である。|K| < 0.1 のとき、物質移動の境膜厚さにおよぼす影響は無視し得る⁸⁾。

3.2 試料厚さの影響

試料厚さのガス化速度におよぼす影響に関する実験においても、K は 0.02 以上ではなかつたので、POHL-HAUSEN の式⁹⁾

$$Sh = k_f X / D = 0.664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \dots\dots\dots (5)$$

をそのまま適用でき、試料表面の CO₂ 濃度を計算できる。

境界層においてはつぎの関係

$$(R_g T / P) [N_{\text{CO}_2} - y(N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}})] = k_f (y_\infty - y_s) \dots\dots\dots (6)$$

が成り立つ。y = y_s とおくと、式 (6) より

$$y_s = (F y_\infty - N_{\text{CO}_2}) / (F + N_{\text{CO}_2}) \dots\dots\dots (7)$$

を得る。ただし

$$F = k_f P / R_g T, \quad N_{\text{CO}_2} \geq 0 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、y は CO₂ のモル分率、y_∞、y_s はそれぞれガス流本体および試料表面における CO₂ のモル分率である。

他方、厚さ δ の分子拡散層を仮定する境膜理論によれば、

$$(R_g T / P) [N_{\text{CO}_2} - y(N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}})] = -D (dy/dz) \dots\dots\dots (9)$$

が式 (6) に相当する。式 (9) を (z=0; y=y_s) から (z=δ; y=y_∞) まで積分し、関係式 k_f = D/δ を用いると

$$y_s = (1 + y_\infty) \exp(N_{\text{CO}_2} / F) - 1 \dots\dots\dots (10)$$

を得る。ただし式 (10) においては、N_{CO₂} ≤ 0

実験から得られた N_{CO₂} を用いて、式 (7) と (10)

より得られた y_s の値には有意の差は認められなかった。

Fig. 5~8 に、 CO_2 の試料表面濃度 $Y_s = y_s/y_\infty$ とガス化速度 R_M の試料の代表寸法 $L = V_p/S_p$ に対する関係を示した。ここで、 V_p 、 S_p はそれぞれ試料の容積および全外表面積である。同一シリーズに対しては、 F はほとんど一定値に保たれた。

Tien ら¹⁰⁾¹¹⁾ によれば、 $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ の場合、 1200°

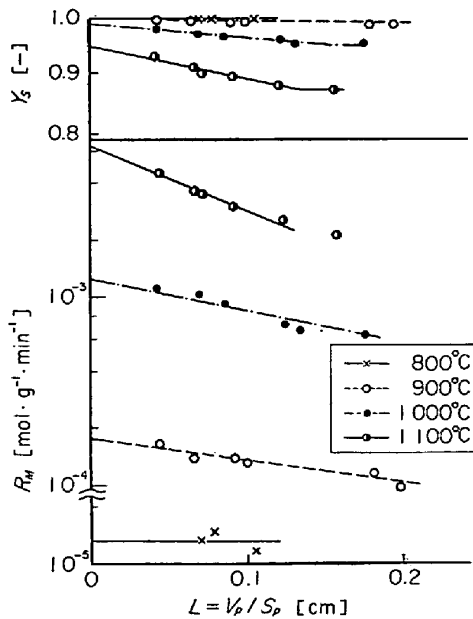


Fig. 5. Size effect on the gasification rate of metallurgical coke in CO_2 gas stream.

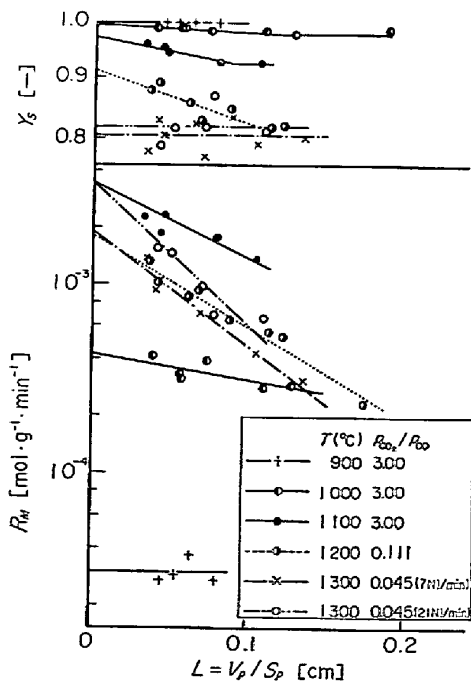


Fig. 6. Size effect on the gasification rate of metallurgical coke ($p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$; in bulk gas).

$^\circ\text{C}$ 以下の温度では、吸熱反応による試料の非等温性は反応速度にほとんど影響しない。また $1200, 1300^\circ\text{C}$ の場合でも、 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ の値を小さくして、反応速度が $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ 、 1100°C におけると同程度あるいはそれ以下の条件で実験を行つたので、等温条件はほぼ満たされていると考えられる。

試料の代表寸法 L は、厚さのほぼ $1/2$ の値であるが、

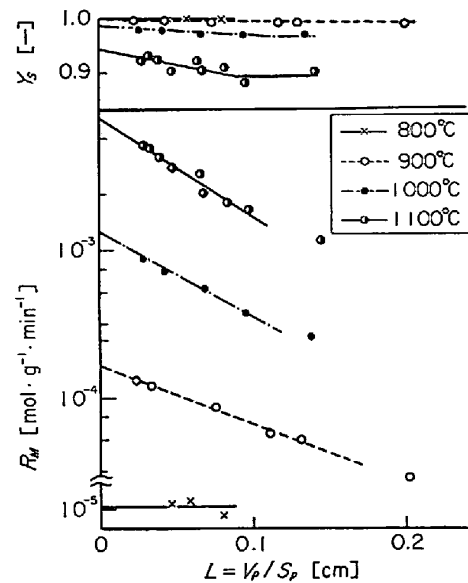


Fig. 7. Size effect on the gasification rate of formed coke in CO_2 gas stream.

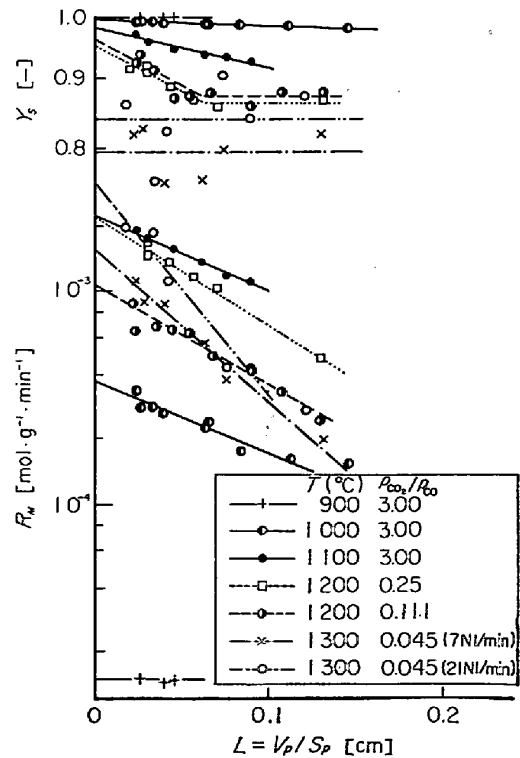


Fig. 8. Size effect on the gasification rate of formed coke ($p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$; in bulk gas).

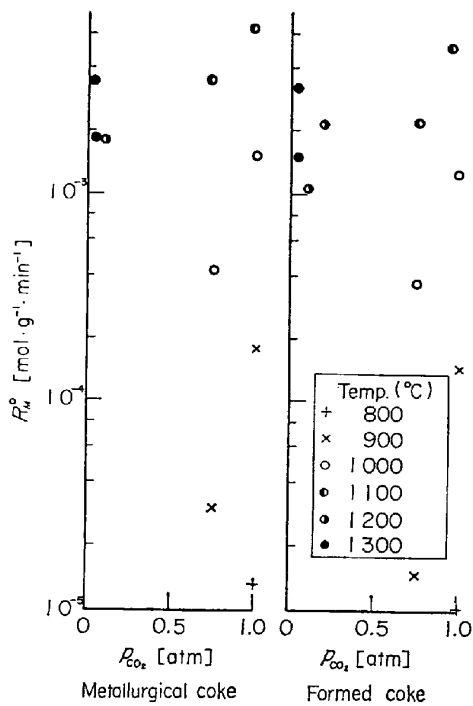


Fig. 9. Experimental result for the chemical reaction rate of gasification R_M^0 .

$L \rightarrow 0$ のとき、細孔内拡散抵抗は霧に近づくので、試料内のガス分布は一様、すなわち試料内では化学反応律速と考えられる。Fig. 5~8 において、 $\log R_M$ と $\log Y_S$ の L に対する関係は、かなり広い範囲にわたって直線的である。しかし、 $L \rightarrow 0$ のとき、必ずしも $Y_S \rightarrow 1$ ではない。他方式 (7) または (10) によれば、 $L \rightarrow 0$ のとき、 $N_{CO_2} \rightarrow 0$ なるゆえ、 $Y_S \rightarrow 1$ であるが、測定領域における Y_S の挙動とは無関係に、 $L=0$ において $Y_S=1$ とするならば、これに対応する R_M の値として外挿値を用いることは適切でない。したがって、測定領域における R_M の挙動を $L=0$ に外挿する場合、 Y_S に対しても同様にしなければならない。すなわち、 Y_S の外挿値レベルにおける試料内濃度の一様性の下での化学反応速度が、 R_M の外挿値より評価できるのであつて、 $Y_S=1$ の濃度一様性の下での速度は必ずしも評価できない。 $R_M^0 = R_M(L \rightarrow 0)$ には、 $Y_S^0=1$ ではなく、 $Y_S^0=Y_S(L \rightarrow 0)$ を対応させて得たデータを Fig. 9 に示した。

4. 考 察

4-1 反応速度パラメータの決定

炭材のガス化の化学反応速度式としては、現在以下の6式が提案されている。

TURKDOGAN ら²⁾;

$$R_M^0 = k_1(p_{CO_2} - p_{CO_2,e}) / (1 + p_{CO}/k_2') \dots\dots\dots(11')$$

$k_2 = 1/k_2'$ において

$$R_M^0 = k_1(p_{CO_2} - p_{CO_2,e}) / (1 + k_2 p_{CO}) \dots\dots\dots(11)$$

ERGUN¹²⁾;

$$R_M^0 = k_1 / [1 + (p_{CO}/p_{CO_2})/k_2'] \dots\dots\dots(12')$$

$k_2 = 1/k_2'$ において変形すると

$$R_M^0 = k_1 p_{CO_2} / (k_2 p_{CO} + p_{CO_2}) \dots\dots\dots(12)$$

GRABKE (簡略式)¹³⁾;

$$R_M^0 = k_1' (p_{CO_2}/p_{CO}) / [1 + k_2' (p_{CO_2}/p_{CO})] \dots\dots(12'')$$

$k_1 = k_1'/k_2'$, $k_2 = 1/k_2'$ において変形すると、(12'') は (12) となるので、GRABKE の式 (12'') は (12) で代表する。

BEYER ら³⁾;

GRABKE¹³⁾ が得た一般式より算出した式で

$$R_M^0 = k_1(p_{CO_2}/p_{CO} - p_{CO}/K_B) + k_2(p_{CO_2} - p_{CO}/K_B) \dots\dots\dots(13)$$

GADSBY¹⁴⁾;

$$R_M^0 = k_1 p_{CO_2} / (1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}) \dots\dots\dots(14)$$

HEDDEN ら¹⁵⁾;

$$R_M^0 = k_1 p_{CO_2} / (1 + k_2 \sqrt{p_{CO}} + k_3 p_{CO_2}) \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 $p_{CO_2,e}$, K_B はそれぞれ Boudouard 平衡濃度および平衡定数である。

上式に含まれる k_i を

$$k_i = \exp[X_{2i-1} - X_{2i}/R_g T] \quad (i=1, 2, \dots, n) \dots\dots(16)$$

と表わせば、速度式はすべてパラメータ X_i に関して非線形なので、速度 $f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ を

$$f(X_1, X_2, \dots, X_n) = f(X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0) + \sum_{i=1}^n (\partial f / \partial X_i) (X_i - X_i^0) \dots\dots\dots(17)$$

と線形化して、温度、ガス組成および反応速度 R_M^0 に関するデータを用いて、最小2乗法によりパラメータ X_i を求めた。計算を容易にするため、式 (13) の場合は $f = R_M^0$ 、他の場合は $f = 1/R_M^0$ とした。 X_i^0 の値としては適当な初期値を与え、 X_i の変化が無視し得るまで、逐次計算を行つた。解の安定化に関する諸方策¹⁶⁾を施してもなお安定な解が得られない場合があつた。

著者らが得た、 m ・コークス(D-M)、 f ・コークス(D-F)に関するデータおよび実験条件とすべての実測値が明らかなや金用コークスに関する TURKDOGAN ら²⁾(D-T) と BEYER ら³⁾(D-B)のデータに対するパラメータを決定した。用いた後二者のデータを Fig. 10, 11 に示した。D-M, D-F, D-T, D-Bの測定点の数はそれぞれ 10, 11, 19, 54 である。

4-2 速度式の精度とパラメータ

式 (11)~(15) の反応推進項の k_1 に関し、それぞれ頻度因子と見かけの活性化エネルギーに対応する X_1 と X_2 (式 (13) の場合は、 k_2 に関して X_3, X_4 をもつ) の

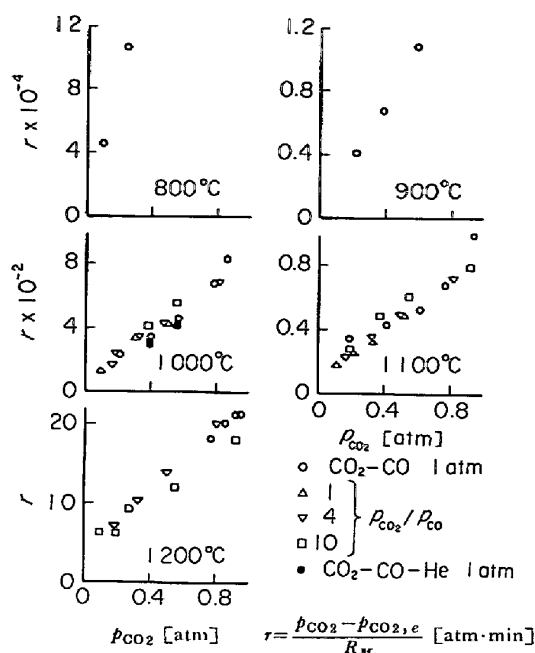


Fig. 10. Experimental result for the chemical reaction rate of gasification of metallurgical coke by TURKDOGAN, et al.²⁾

Table 2. Parameters X_1 [-] and X_2 [kcal/mol], corresponding to frequency factor and apparent activation energy respectively.

Data	Equation	Equation					
		(11)	(12)	X_1 X_2 (13)	X_3 X_4 (14)	(15)	(15)
D-M	X_1	17.9	19.2	26.2	17.2	19.9	12.7
	X_2	61.7	64.9	94.0	63.4	66.4	45.9
D-F	X_1	19.9	20.8	27.0	17.2	22.7	—
	X_2	66.6	68.8	95.2	65.4	73.0	—
D-T	X_1	14.8	15.9	16.3	21.9	17.1	—
	X_2	55.0	58.3	66.6	80.2	60.4	—
X_2 by TURKDOGAN, et al. ²⁾		60.0					
D-B	X_1	15.6	16.3	14.3	38.8	13.7	13.6
	X_2	58.3	61.8	64.3	124.5	52.4	52.0
X_2, X_4 by BEYER, et al. ³⁾				83.9	130.0	54.3	
X_1 by MIYASAKA, et al. ¹⁾						20.6	
X_2						71.3	
by FÖRSTER, et al. ⁴⁾				17.7	50.9		
				40.8	76.0		

値を Table 2 に、CO の反応妨害作用を示す分母の k_2 の温度依存性を示すパラメータ X_4 を Table 3 に示した。

最小 2 乗法においては、解は唯一とは限らず、意味のある解のみを採用する必要がある。実際、測定点の多いデータ D-T の場合、パラメータの多い式 (14) に関し

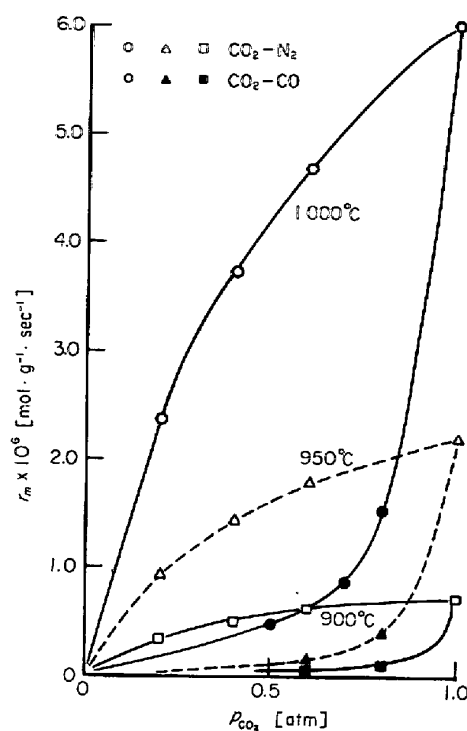


Fig. 11. Experimental result for the chemical reaction rate of gasification of metallurgical coke by BEYER, et al.³⁾

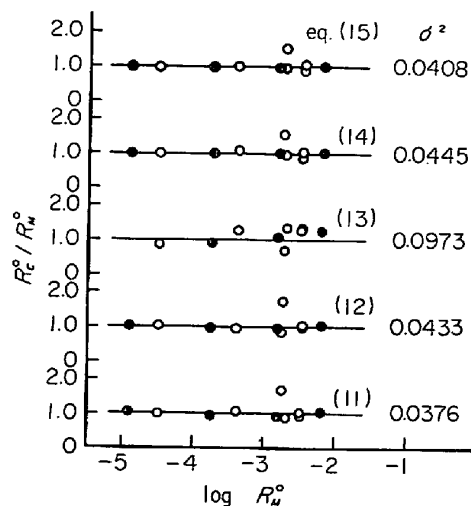


Fig. 12. Least square fitting of the data for metallurgical coke (R_p^0 ; calculated rate).
○ : CO₂, ● : CO-CO₂

ては、Table 2 に示した値のほか、パラメータの初期値を変えることにより、 $X_1 = -0.68$, $X_2 = 10.4$ kcal/mol を得たが、速度特性とは言い難いので、採用しなかつた。得られたパラメータの値を用いたときの式の精度 (不偏分散 σ^2) を Fig. 12~15 に示した。

式 (11) は、CO の存在下では、中性ガスが存在していても比較的精度が高いが、Fig. 15 で明らかなように、

Table 3. Temperature dependent parameters X_4 and X_6 [kcal/mol] in the adsorption term.

Equation	(11)	(12)	(14)		(15)	
Parameter	X_4	X_4	X_4	X_6	X_4	X_6
Data						
D-M	-24.2	-15.3	-21.9	88.2	-54.8	-35.8
D-F	-19.1	-14.6	-13.7	70.0	—	—
D-T by TURKDOGAN, et al. ²⁾	-27.9 -27.1	-16.7	-25.2	137.9	—	—
D-B by BEYER, et al. ³⁾	-16.5	-14.5	-23.8 -13.6	-15.6 -47.6	-24.6	-16.8
by MIYASAKA, et al. ¹⁾			0	36.5		

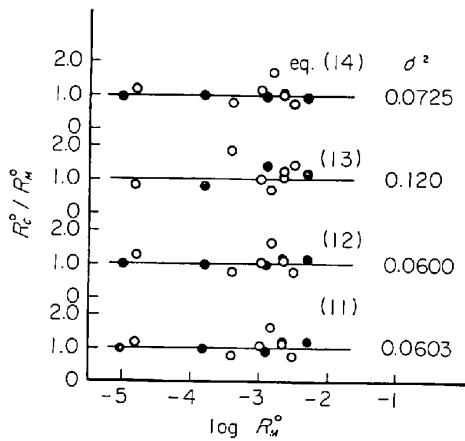


Fig. 13. Least square fitting of the data for formed coke (R_c^0 ; calculated rate).

○ : CO_2 , ● : CO-CO_2

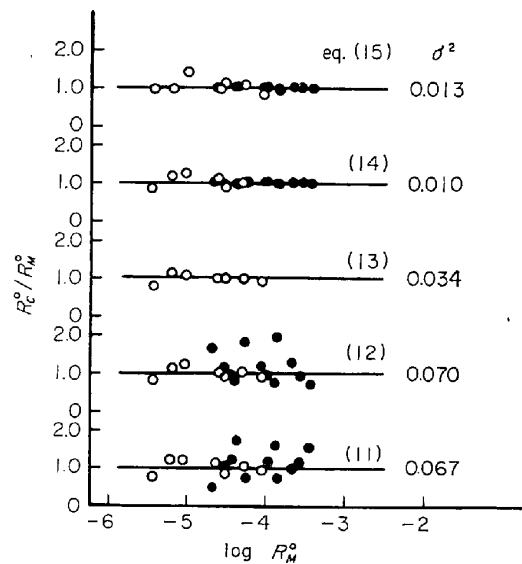


Fig. 15. Least square fitting of the data by BEYER, et al.³⁾ (R_c^0 ; calculated rate).

○ : $\text{CO}_2\text{-CO}$, ● : $\text{CO}_2\text{-N}_2$

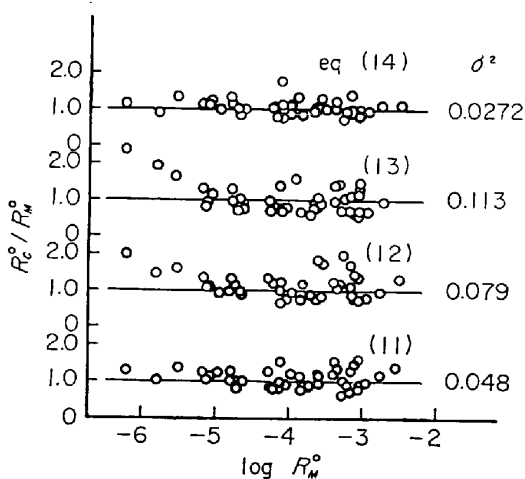


Fig. 14. Least square fitting of the data by TURKDOGAN, et al.²⁾ (R_c^0 ; calculated rate).

CO が存在しないガス系の場合には、精度は低下する。式 (12) は、式 (12') または (12'') から明らかなように、ガス組成の影響が比 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ のみによるので、中

性ガスが存在する場合には、その影響が反映できず、精度は低下する。式 (13) は $p_{\text{CO}}=0$ のとき、使用できないが、データによつて精度が異なる。すなわち、式(11), (12) はパラメータが比較的少ない(4個)のために、ガス組成の種々の条件に十分な精度で適応することが困難である。これに対して、式 (14), (15) はパラメータが多い(6個)ため、種々の条件に高い精度で適応でき、個々のデータの数式化には適している。

つぎに、パラメータ X_2, X_4 の値については、式(13)の場合、データ間のばらつきが大きいが、式(11), (12), (14) の場合比較的少ない。とくに、式(12) の場合ばらつきが非常に少なく、この式の数式化をよく表現している。見かけの活性化エネルギーとして、60~70 kcal/mol, 吸着 (ERGUN によれば、酸素の吸着¹²⁾ の反応熱

として、 X_4 より 14~17 kcal/mol を得る。ERGUN は活性炭、黒鉛について、活性化エネルギー 59 kcal/mol 吸着反応熱 23 kcal/mol を得たが、コークスの場合、前者はほぼ等しく、後者は若干低値である。式 (14) の場合、 X_6 の値はばらつきが著しいが、 p_{CO_2} 項に関しては、精度高上のためのパラメータ的要素が強い。

4.3 反応速度の比較

著者らが用いたコークス試料に関する k_i を以下に記す。式 (11) の場合；

m ・コークス

$$k_1 = \exp[17.890 - 61.695 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (18)$$

$$k_2 = \exp[-7.737 + 24.153 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (19)$$

f ・コークス

$$k_1 = \exp[19.917 - 66.625 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (20)$$

$$k_2 = \exp[-5.022 + 19.093 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (21)$$

式 (12) の場合；

m ・コークス

$$k_1 = \exp[19.239 - 64.934 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (22)$$

$$k_2 = \exp[-3.938 + 15.330 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (23)$$

f ・コークス

$$k_1 = \exp[20.790 - 68.774 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (24)$$

$$k_2 = \exp[-3.122 + 14.620 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (25)$$

式 (14) の場合；

m ・コークス

$$k_1 = \exp[19.875 - 66.350 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (26)$$

$$k_2 = \exp[-6.688 + 21.421 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (27)$$

$$k_3 = \exp[31.615 - 88.168 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (28)$$

f ・コークス

$$k_1 = \exp[22.735 - 73.038 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (29)$$

$$k_2 = \exp[-2.578 + 13.707 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (30)$$

$$k_3 = \exp[25.901 - 70.011 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (31)$$

Fig. 16 に式 (11) による R_g^0 と p_{CO_2} の関係を示した。比較的低温 (900°C) では、 m ・コークスの方が、 f ・コークスより、若干速度が大きい。高温においてはほぼ一致する。

5. 結 言

(1) 通常の冶金用および高炉用成型コークスのソリューションロスの化学反応速度を測定したが、両者はほぼ同じ速度を有することが明らかになった。

(2) 著者らの得た速度データと、すでに報告されている冶金用コークスに関する速度データに、いくつかのガス化反応速度式を適用したところ、GADSBY, ERGUN および TURKDOGAN らの Langmuir-Hinshelwood 型速度式によれば、反応の見かけの活性化エネルギーは、50~70 kcal/mol と総括できる。

(3) ERGUN の式によれば、コークスの反応速度特性は、最も統一的に表わされることが明らかになった。したがって、ERGUN の反応機構は、コークスに対しても適用できると考えられ、見かけの活性化エネルギーは、60~70 kcal/mol、酸素のコークスへの吸着反応のエンタルピーは、14~17 kcal/mol である。

(4) Gadsby 式においては、データ解析より得た吸着項の因子は単なるパラメータ的要素が強いが、パラメータが多いので、高い精度でデータを数式化できる。中性ガスが存在する場合、Ergun 式は精度が低下するが、これに対して、Turkdogan-Vinters 式は Gadsby 式ほどではないが、かなり良好な精度で、データを数式化できる。

(5) したがって、窒素が多量に存在する高炉のような場合には、Gadsby または Turkdogan-Vinters 式を適用するのがよい。

最後に、冶金用コークスの御供試について、新日本製鉄(株)釜石製鉄所に対し、また成型コークスの御供試について、住友金属工業(株)に対して謝意を表します。

記 号

- D : CO_2 - CO 相互拡散係数, [$cm^2 \cdot sec^{-1}$]
- F : 式 (8) で定義, [-]
- K : 式 (4) で定義, [-]
- K_B : Boudouard 平衡定数, [atm]

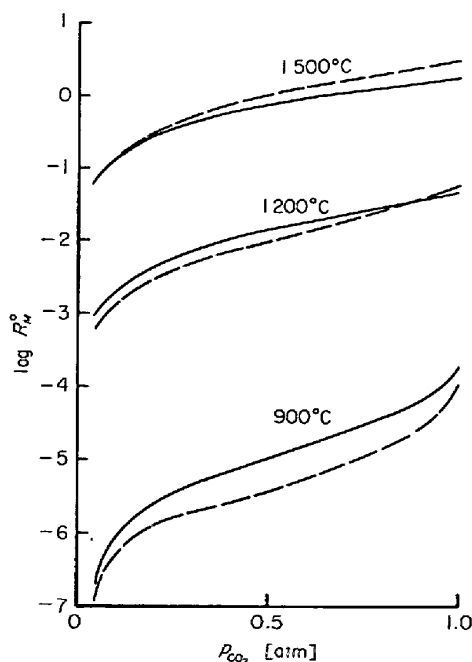


Fig. 16. Comparison of the chemical reaction rate of gasification R_g^0 for metallurgical and formed coke.
— metallurgical coke, --- formed coke

k_f : 境膜物質移動係数, [cm·sec⁻¹]
 k_1 : 反応速度定数, [mol·g⁻¹·min⁻¹·atm⁻¹] (L-H 型速度式)
 k_2, k_3 : 吸着平衡定数, [atm⁻¹] (L-H 型速度式)
 L : 試料の代表寸法, V_p/S_p , [cm]
 M_i : 成分 i の分子量, [g·mol⁻¹]
 N_i : 成分 i の流束, [mol·cm⁻²·sec⁻¹]
 P : 全圧, [atm]
 p_{CO}, p_{CO_2} : CO, CO₂ の分圧, [atm]
 $p_{CO_2, e}$: CO₂ の Boudouard 平衡分圧, [atm]
 Re : レイノルズ数, Xv_∞/ν , [-]
 R_g : 気体定数
 R_M : 総括反応速度, [mol·g⁻¹·min⁻¹]
 R_M^0 : 化学反応速度, [mol·g⁻¹·min⁻¹]
 S_{side} : 平板試料の側面積, [cm²]
 S_p : 試料の全外表面積, [cm²]
 Sc : シュミット数, ν/D , [-]
 Sh : シャーウッド数, $k_f X/D$, [-]
 T : 温度, [K]
 t : 時間, [min]
 V_p : 試料の容積, [cm³]
 v_∞ : ガスの空筒線速度, [cm·sec⁻¹]
 W_0, W : 時間 $t=0$ および t における試料の質量, [g]
 X : 試料の長さ, [cm]
 X_i : パラメータ
 Y_S : y_s/y_∞ , [-]
 Y_S^0 : Y_S の外挿値 ($L \rightarrow 0$), [-]
 y_s, y_∞ : 試料の表面, ガス主流における CO₂ のモル分率, [-]
 ϵ : 試料の気孔率, [-]
 ρ_0, ρ_a : 試料の真および見かけ密度, [g·cm⁻³]
 ρ_g : ガスの密度, [g·cm⁻³]
 ν : ガスの動粘性係数, [cm²·sec⁻¹]
 σ^2 : 不偏分散

文 献

- 1) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1427
- 2) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Carbon, 8 (1970), p. 39
- 3) H. D. BEYER, U. PÜCKOFF, and K. H. ULRICH: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 597
- 4) E. FÖRSTER, H. A. FRIEDRICHS, P. J. LIEBISCH, and V. SCHIERLOCH: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 197
- 5) 鈴木吉哉, 張 東植, 本田紘一, 桑野芳一, 呉平男, 松崎幹康, 館 充: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2098
- 6) P. L. WALKER, F. RUSINKE, and L. G. AUSTIN: Advances in Catalysis, XI (1959), p. 133
- 7) 菅沢清志, 仁札尚道, 田坂鋼二, 角野好彦, 日野契芳, 坂井武雄, 安部信義, 篠田正隆: 燃料協会誌, 51 (1972), p. 668
- 8) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 608, Wiley International Edd.
- 9) J. R. WELTY, C. E. WICKS, and R. E. WILSON: Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, (1969), p. 137, John Wiley & Sons
- 10) R. H. TIEN and E. T. TURKDOGAN: Carbon, 8 (1970), p. 607
- 11) ibid. 10 (1972), p. 35
- 12) S. ERGUN: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 480
- 13) H. J. GRABKE: Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 70 (1966), p. 664
- 14) J. GADSBY: Proc. Roy. Soc., A193 (1948), p. 357
- 15) K. HEDDEN and A. LÖVE: Carbon, 5 (1967), p. 339
- 16) J. KOWALIK and M. R. OSBONE: 非線形最適化問題 (邦訳), (1973), p. 89, 培風館