

(75) コークスの酸化反応のモデル解析

住友金属工業(株)中央技術研究所 ○高谷 幸司 岩永 祐治
宮崎 富夫 下田 輝久

1. 緒言

コークスの劣化挙動に関する基礎的検討として、コークスの各種ガスによる酸化反応実験を行ない、ガス化反応によるコークスの構造変化を考慮した解析を試みた。

2. 実験方法および結果

熱天秤試験装置を用いて、Table 1 に示す3種類のコークスを球形に整形し、O₂, CO₂, H₂O ガスによる単一コークス球のガス化を行なった。試料の重量変化より算出した反応率 \bar{x} の経時変化をFig 1~3 に示す。

3. 解析方法および計算結果

O₂による酸化反応は、非常に速いため末反応核モデルによる解析を行なった。速度定数は、Parkerら¹⁾の値を用いた。コークス球温度に関し、等温および非等温とした解析(Fig1)を行なったが両者にはほとんど差はなく、粒子外ガス境膜律速と判断された。

CO₂, H₂Oによる反応は遅く、粒子内部でも反応が進行するため、粒内拡散を考慮して、次のガスおよび固体の物質収支式を交互に繰返し解いて、反応率 \bar{x} の経時変化を求めた。

$$\frac{d}{dr} \left(De_i \frac{dc_i}{dr} \right) + \frac{2}{r} De_i \frac{dc_i}{dr} - Ri = 0 \quad (1) \quad -\frac{\partial C_c}{\partial t} = k_i (C_i - C_i^e) C_c = Ri \quad (2)$$

De_i:有効拡散係数 C_i: i成分ガス濃度 C_i^e:平衡濃度 C_c:コークス濃度

Fig2のコークスBについてフィッティングした速度定数k_iを用いて、コークスA, CおよびコークスBの粒径依存性について計算した結果をFig3に示す。実測値とほぼ対応した反応曲線が得られ、総括反応速度の差は粒子密度および空隙率に依存することが判明した。

また、各温度において求めた速度定数は、Fig4に示すようにCO₂の方がH₂Oに比べて温度依存性が強く、活性化エネルギーは3倍程度の値を示した。一方1100℃におけるH₂Oの速度定数はCO₂のその約5倍の値を示すのに対して、1400℃以上の高温では両者はほぼ同程度である。

4. 結言

コークスのガス化反応による構造変化を炭素濃度と有効拡散係数に反映して取扱い良好な結果が得られた。今後、反応に関し、モル数変化、吸着の効果および反応熱を考慮した取扱いが課題である。

(参考文献)

1) Almon S. Parker, et al: I&EC, 28 (1963) P1334

Table 1 Main properties of sample cokes

Kind	Ash content (%)	Apparent density (kg/m ³)	Porosity (%)	Micro strength (+65 mesh%)	DI ₁₅ ⁵⁰ (%)	WLR (%)	SIR (%)
Coke A	0.7	1382	29.2	54.5	92.0	17.8	70.4
Coke B	10.5	1081	41.0	53.8	93.5	32.4	57.1
Coke C	10.8	1153	40.9	56.7	86.3	46.0	37.0

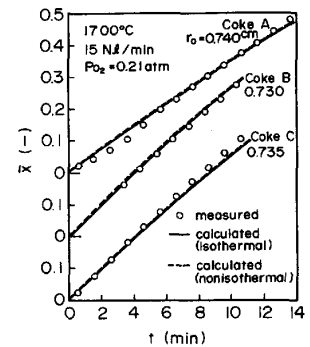


Fig. 1 Oxidation of coke sphere in air.

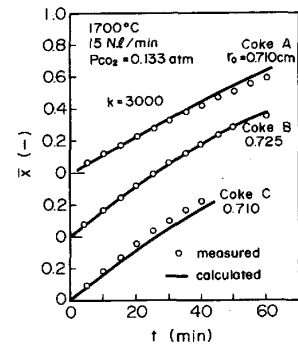


Fig. 2 Oxidation of coke sphere in CO₂-N₂ mixtures.

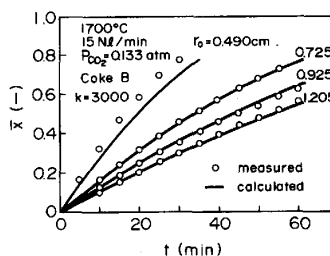


Fig. 3 Effect of coke diameter on the rate of oxidation in CO₂-N₂ mixtures.

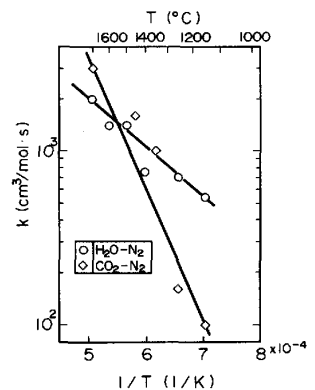


Fig. 4 Temperature dependence of the rate constant.