

© 1989 ISIJ

# 論文 冶金用コークスの CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O によるガス化反応 の速度解析

高谷 幸司\*・岩永 祐治\*<sup>2</sup>

## Rate Analysis of Gasification of Metallurgical Coke with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O

Kouji TAKATANI and Yuji IWANAGA

### Synopsis:

The gasification rates of three kinds of coke having different reactivity were measured by the use of thermobalance. Next, a non-isothermal mathematical model was developed considering the effect of structural changes of coke due to the gasification and reaction heat.

By the use of above mathematical model, rate parameters were determined from the experimental results and the difference of reaction style between CO<sub>2</sub> gas and H<sub>2</sub>O gas was investigated.

**Key words:** ironmaking; coke; blast furnace; gasification; model analysis.

## 1. 緒 言

高炉操業に及ぼすコークス品質の影響は大きく、とりわけ炉下部高温域における挙動に関心が高まってきている。また、コークスの品質評価法についても、常温性状から高温性状へと目が向けられており、実炉に近い条件での評価法に移行している。

コークスの劣化挙動に対して、ガス化反応は大きく影響することから、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が行われており<sup>1)~6)</sup>、反応のメカニズムも漸次、解明されつつある。しかしながら、これらの研究は、見かけ上ガス化速度が一定となる領域に対して総括の反応速度を導くものが主であり、ガス化反応によるコークスの構造変化を考慮した解析は行われていない。

一方、反応ガス種に関して、CO<sub>2</sub> による反応については理論的な解析<sup>1)~3)</sup>を含め、定量的に評価されているが、水蒸気との反応については定量的な取扱いは少なく<sup>4)~6)</sup>、CO<sub>2</sub> ガスによる反応との差異について十分理解されているとは言い難い。また、反応性と反応速度パラメーターとの関連を調査した例も少ない。

本報告では、反応性の異なるコークスについて、CO<sub>2</sub> ガスと水蒸気によるガス化反応実験を実施し、最適化手

法を用いて速度パラメーターを定量化した。さらに、ガス化反応によるコークス粒子内の空隙率変化、反応によるガス相のモル数変化、反応熱による温度変化等を考慮した非定常、非等温モデルを作成し、得られた速度パラメーターを用いて、塊コークスのガス化反応特性について検討を行った。

## 2. CO<sub>2</sub> によるガス化反応

### 2.1 実験方法および結果

#### 2.1.1 供試料

ガス化反応実験に用いた試料は、Table 1 に示す反応性の異なる3種類のコークスで、石炭種の混合比率を調整して反応性のみ異なるように作成したものである。また、1200°C以上の高温下では、コークス中の灰分が蒸発するため、これら3種のコークスを1500°C、窒素雰囲気下で8h熱処理したコークス(以後、熱処理したコークスを熱処理コークス、熱処理を行っていないコークス

Table 1. Characteristics of coke.

| Kind   | CRI (%) | VM (%) | Ash (%) | SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | CaO (%) | T-Fe (%) |
|--------|---------|--------|---------|----------------------|------------------------------------|---------|----------|
| Coke A | 30.6    | 1.28   | 11.1    | 50.1                 | 27.7                               | 2.9     | 5.6      |
| Coke B | 34.0    | 1.37   | 11.3    | 53.5                 | 27.5                               | 2.8     | 4.0      |
| Coke C | 39.4    | 1.34   | 10.7    | 51.8                 | 27.9                               | 3.1     | 4.8      |

昭和60年10月・61年10月本会講演大会にて発表 昭和63年6月13日受付 (Received June 13, 1988)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun, Ibaraki pref. 314-02)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

を未処理コークスと称する。)も実験に供した。

試料は、反応解析を容易とするため、直径が約 20 mm の球にグラインダー加工して用いた。

2・1・2 実験条件

実験条件を Table 2 に示す。未処理コークスについては灰分の蒸発等を考慮して温度範囲を 900~1100°C、熱処理コークスについては 1100~1400°C としてガス化反応を行った。また、ガス組成について、CO ガスを含むものと含まないものと 2 種類の組成を用意した。なお、ガス流量とコークス粒子径については、すべての実験において一定とした。

Table 2. Experimental conditions.

|  | Non-treated coke    | Heat-treated coke   |
|--|---------------------|---------------------|
| Reaction temperature (°C)                            | 900~1100            | 1100~1400           |
| Gas components<br>CO/CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | 20/20/60<br>0/20/80 | 20/20/60<br>0/20/80 |
| Gas flow rate (Nl/min)                               | 15                  | 15                  |
| Particle diameter (mm)                               | 20                  | 20                  |

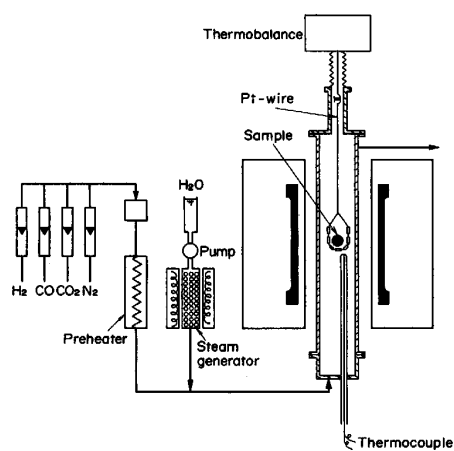


Fig. 1. Experimental apparatus for gasification of coke.

2・1・3 実験方法

実験には、Fig. 1 に示す熱天秤試験装置を用いた。試料を白金製のバスケットにのせ、白金線にて内径 70 mm φ のアルミナ反応管内に懸垂する。窒素ガスを流しながら所定温度まで昇温し、反応ガスに切替え、反応開始後の重量変化を連続的に測定記録する。

反応ガスはポンペより供給し、浮子式流量計にて流量を測定し、予熱器で約 600°C まで加熱した後、反応管内に導入した。

2・1・4 実験結果

コークスのガス化反応に伴う重量減少から算出した反応率の経時変化の一例を Fig. 2 に示す。反応率が低い範囲では、時間の経過とともに反応率はほぼ一定速度で増加する。反応ガス中に CO ガスが含まれていると反応速度が低下する。また、熱処理したコークスは未処理コークスに比較して反応速度が速いのが特徴である。

2・2 反応速度解析方法

2・2・1 反応モデル

コークスのガス化反応によるコークス粒子内の気孔率変化を考慮した反応モデル<sup>7)</sup>を非等温系に拡張するとともに素反応速度式に TURKDOGAN らの式<sup>1)</sup>を使用できるように一般化を行った。なお、コークスのガス化反応による構造変化を粒子内の空隙率変化を通して、粒内有効拡散係数と有効熱伝導度に反映させた。

1) ガス側の物質収支

Stefan-Maxwell の式<sup>8)</sup>によると  $n$  成分から成る気体の拡散方程式は次式で与えられる。

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{CD_{ij}} (x_i N_j - x_j N_i) \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $i=1:CO_2, 2:CO, 3:N_2$

コークスのガス化反応を  $C+CO_2=2CO$  と考えると、コークス粒子内の各ガスのモル流速  $N_i$  には、 $N_2=-2N_1, N_3=0$  なる関係が成立する。さらに、 $D_{12}=D_{13}$  と近似し、 $x_1+x_2+x_3=1$  なる関係を用い、ガス側に擬定

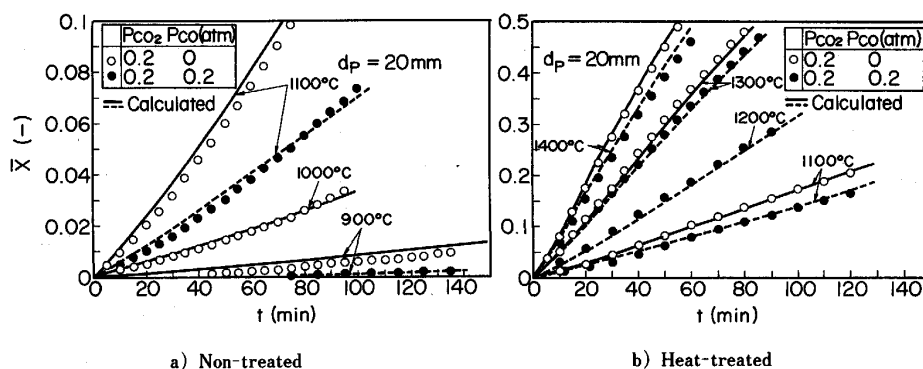


Fig. 2. Oxidation of coke A in CO<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub> mixtures.

常近似が成立すると仮定して、コークス粒子内の微小球殻についてガス中の成分  $i$  について物質収支をとると次式を得る。

$$\frac{D_{ei}}{T} \frac{d^2 x_i}{dr^2} + \left( \frac{d(D_{ei}/T)}{dr} + \frac{2}{r} \frac{D_{ei}}{T} \right) \frac{dx_i}{dr} + \frac{R_i}{P} R_i = 0 \quad (2)$$

ここに、 $D_{ei}$  は見掛けの粒内有効拡散係数で、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  について以下のように表される。

$$\frac{1}{D_{e1}} = \frac{1+x_1}{D_{e12}}, \quad \frac{1}{D_{e2}} = \frac{x_1 + \frac{x_2}{2} + x_3}{D_{e13} + D_{e23}}$$

また、 $R_i$  は反応による生成項であり、後述する個体側の物質収支より定められる。式(2)の物質収支式の境界条件は、次式で与えられる。

$$x_i \Big|_{r=r_s} = x_i^s, \quad \frac{dx_i}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3)$$

上式における  $x_i^s$  は粒子表面における値で、拡散方程式中の拡散係数に分子拡散係数を用い、ガス本体から粒子表面まで積分することにより求めることができる。

2) 固体側の物質収支

素反応速度式に TURKDOGAN らの式を採用し、コークス粒子内のある位置における炭素の物質収支より次式を得る。

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = - \frac{k_1 P (x_1 - x_1^e) C_c}{1 + P x_2 / k_2} = R_1 = - \frac{1}{2} R_2 \quad (4)$$

上式の初期条件を以下に示す。

$$C_c = C_{c0} \text{ (for all } r) \text{ at } t = 0 \quad (5)$$

なお、コークスのある半径位置における局所反応率  $x$  および総括反応率  $\bar{x}$  は、おのおの、次式で定義される。

$$x = \frac{C_{c0} - C_c}{C_{c0}}, \quad \bar{x} = \frac{\int_0^{r_0} 4\pi r^2 C_{c0} dr - \int_0^{r_s} 4\pi r^2 C_c dr}{4/3 \pi r_0^3 C_{c0}} \quad (6)$$

3) 熱収支

コークス粒子内で気体と固体との温度差はないものと仮定し、粒子内の微小球殻についての熱収支より次式を得る。

$$\frac{\partial(\rho_p C_p T)}{\partial t} = k_e \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \left( \frac{\partial k_e}{\partial r} + \frac{2k_e}{r} \right) \frac{\partial T}{\partial r} + R_1 (-\Delta H) \quad (7)$$

上式の境界条件は次式で与えられる。

$$k_e \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = h_i (T_0 - T), \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (8)$$

上式における  $h_i$  は総括伝熱係数で、強制対流とふく射伝熱を考慮して次式<sup>7)</sup>で表現される。

$$h_i = h_p + h_r, \quad h_r = \sigma e \frac{T^4 - T_0^4}{T - T_0} \quad (9)$$

また、温度に関する初期条件は次のとおりである。

$$T = T_0 \text{ (for all } r) \text{ at } t = 0 \quad (10)$$

なお、粒内の有効拡散係数  $D_e$  および有効熱伝導度  $k_e$  は、次式で算出した。

$$D_e = D(\epsilon_p - 0.3)^2 \quad (11)$$

$$k_e = \frac{1 - \epsilon_p^{1/3}}{k_s} + \frac{\epsilon_p^{1/3}}{k_g(1 - \epsilon_p^{1/3}) + k_g \epsilon_p^{2/3}} \quad (12)$$

$$\epsilon_p = \epsilon_{p0} + (\epsilon_{pe} - \epsilon_{p0}) x \quad (13)$$

式(11)は、小林らが冶金用コークスについて測定した値<sup>9)</sup>の相関式<sup>7)</sup>である。

2.2.2 計算手法

前述した式(2)、(4)、(7)を連立して解けば良い。式(2)、(3)を半径方向に等分割し、差分化すると、三項方程式が得られる。これを解くと  $x_i$  が得られるが、式中の  $D_{ei}$ 、 $R_i$  が  $x_i$  の関数となっているため、反復計算により収束させる必要がある。式(4)は、半径方向に差分化すると常微分方程式となり、オイラー法<sup>10)</sup>で積分することができる。

また、式(7)の時間および空間の差分には、クランク-ニコルソン法<sup>11)</sup>を用いると安定した解が得られた。

2.2.3 計算例

後述する方法で決定した速度パラメーターを用いてコークスBについて、1400°Cで反応させたときのガス組成、局所反応率および温度の粒内分布を Fig. 3 に示す。この場合、吸熱反応のため粒子内部の温度が表面に比べて 30°C 以上低くなっているが、反応温度が 1100°C 以下であれば、2、3°C 程度の低下にとどまり、ほぼ等温とみなして良いことがわかった。

2.2.4 速度パラメーターの決定方法

決定すべきパラメーターは、反応速度定数  $k_1$ 、 $k_2$  の

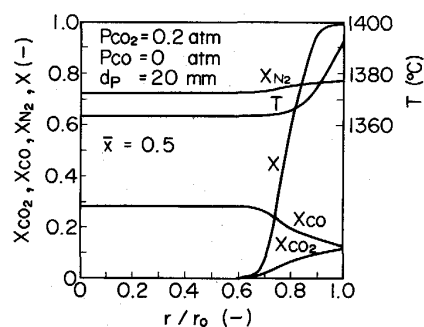


Fig. 3. Intraparticle distributions of gas composition, carbon conversion and temperature for coke B.

頻度因子と活性化エネルギーで、これら四つの未知パラメーターを最適化手法により決定する。最適化手法には、探索法であるシンプレックス法<sup>12)</sup>を用いた。評価関数としては、初期反応速度の実測値（反応初期の反応率曲線を直線近似した勾配）と計算値（前述の反応モデルで計算される  $t=0$  における反応速度）との差の2乗和を選び、この評価関数を最小とするパラメーターを求めた。

2.3 解析結果

前述した方法で決定されたパラメーターのフィッティング状況を Fig. 2 に実線および破線で示す。

また、決定された反応速度定数の値を Table 3 に示し、そのアレニウスプロットを Fig. 4 に示す。これより、以下のことがわかる。

- 1) 未処理コークスについては、反応速度定数  $k_1$  の値は反応性によらず、ほぼ同じ値となるが、 $k_2$  の値は反応性の高いコークスほど大きな値となっている。
- 2) 熱処理コークスでは、 $k_1$ 、 $k_2$  ともに反応性とは関係なくほぼ同一の値となっている。

Table 3. Rate constants for CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures.

| 900-1100°C  |   |   |
|-------------|---|---|
| Coke        | $k_1$ (l/atm·s)                         | $k_2$ (atm)                             |
| A           | $4.00 \times 10^5 \exp(-55\,100/R_g T)$ | $4.12 \times 10^3 \exp(-30\,900/R_g T)$ |
| B           | $2.70 \times 10^6 \exp(-60\,400/R_g T)$ | $2.00 \times 10^3 \exp(-27\,200/R_g T)$ |
| C           | $1.10 \times 10^6 \exp(-58\,100/R_g T)$ | $1.70 \times 10^3 \exp(-22\,500/R_g T)$ |
| 1100-1500°C |   |   |
| Coke        | $k_1$ (l/atm·s)                         | $k_2$ (atm)                             |
| A           | $3.84 \times 10^4 \exp(-50\,400/R_g T)$ | $5.00 \exp(-5\,430/R_g T)$              |
| B           | $2.00 \times 10^3 \exp(-41\,700/R_g T)$ | $1.09 \exp(-1\,200/R_g T)$              |
| C           | $9.00 \times 10^4 \exp(-52\,700/R_g T)$ | $1.00 \exp(-660/R_g T)$                 |

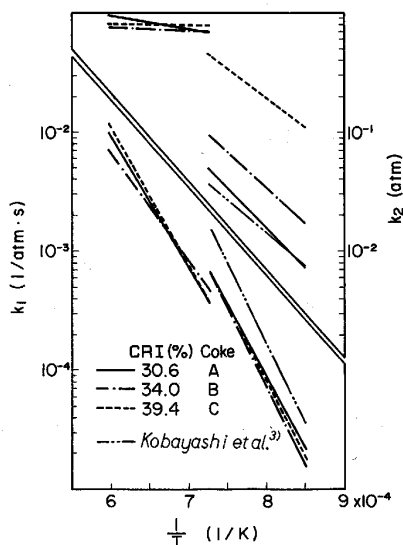


Fig. 4. Temperature dependence of rate constant.

つまり、コークスの反応性は、CO ガスによる抑制項 ( $k_2$ ) に支配されるが、熱処理により、その抑制作用に差がなくなる傾向にある。

なお、参考のために、小林らが、冶金用コークスについて得た値を<sup>3)</sup>単位換算して、Fig. 4 に示す。本実験で得た値と比較すると、 $k_2$  については、Coke A とほぼ同じであるのに対し、 $k_1$  の値は小林らの方が大きくなっている。これは、反応に伴って、粒内有効拡散係数が大きくなることを考慮せずに初期状態の値を用いているため、 $k_1$  が大きく評価されていると考えられる。

3. 水蒸気によるガス化反応

3.1 実験方法および結果

3.1.1 供試料

CO<sub>2</sub> ガスによるガス化反応実験で用いた試料と同一の未処理コークスを用いた。水蒸気によるガス化反応に関する報告は少なく、その反応メカニズムも不明な点が多い。従って、反応速度を正確に求めるには反応律速下で実験を行う必要があると考え、その確認のために3種類の粒径範囲を用意した。試料は粉碎機にて粉碎して篩分し、1.0~2.0, 0.5~1.0, 0.3~0.5 mm の粒度範囲とした。また、これらの相加平均径はおのおの、1.5, 0.75, 0.40 mm である。

3.1.2 実験条件

実験条件を Table 4 に示す。ガス種として水素ガスを含むものと含まないものを用意した。ガス流量は、全ての実験において一定とした。また実験に使用した試料量は約 2.3 g とした。

3.1.3 実験方法

前述の試験装置を用いて実験を行った。実験手順は同様であるが、水蒸気は所定量の精製水をマイクロチューブポンプにて蒸発器に供給して発生させた。

3.1.4 実験結果

まず、反応律速であることを確認するためにコークス A について、粒子径を変更して実験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。図から明らかのように、この粒径範囲において粒子径の影響はほとんどなく、反応律速下であると判断できる。従って、以後の実験について、粒子

Table 4. Experimental conditions.

|   |                      |
|---|----------------------|
| Reaction temperature (°C)   | 850-1200             |
| Gas components<br>H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | 20/20/60<br>20/ 0/80 |
| Gas flow rate (Nl/min)  | 15                   |
| Particle diameter (mm)  | 0.40~1.5             |

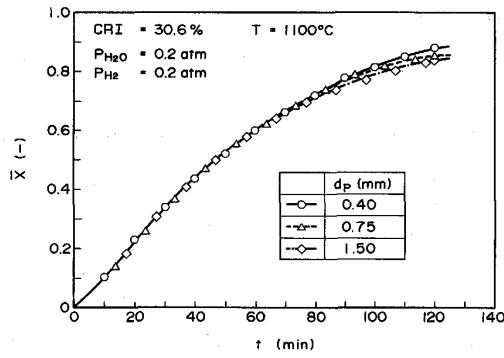


Fig. 5. Effect of particle diameter on the gasification rate.

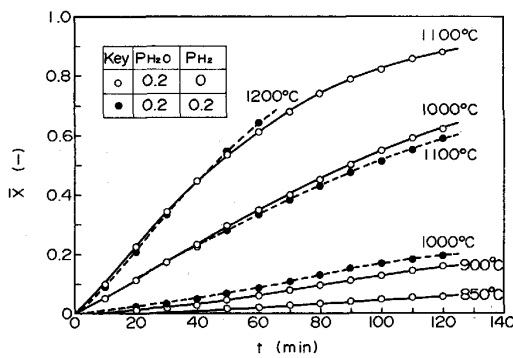


Fig. 6. Oxidation of coke B in H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures.

径を 0.4 mm とした。

反応性の異なる 3 種の未処理コークスについて、反応温度を変更したときの反応率の経時変化の一例を Fig. 6 に示す。ガス化反応速度は、同一ガス分圧の CO<sub>2</sub> ガスによる場合に比較して、非常に速い。また、水素ガスの影響も同図に示すが、その抑制作用のかなり大きいことがわかる。

### 3.2 反応速度解析方法

#### 3.2.1 速度パラメーターの決定方法

ガス化反応が反応律速下であり、水蒸気と水素による抑制項を考慮すると、微分型反応器における反応過程は、次式で表現できる。

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{k_1(p_{H_2O} - p_{H_2O}^e)W}{1 + k_2 p_{H_2O} + k_3 p_{H_2}} \equiv -KW \dots\dots\dots (14)$$

式 (11) を  $t$  に関して、 $W = W_0$  (at  $t = 0$ ) の初期条件の下に積分すると、次式を得る。

$$-\ln(1 - \bar{x})Kt, \bar{x} = \frac{W_0 - W}{W_0} \dots\dots\dots (15)$$

従つて、ガス化反応率  $\bar{x}$  の経時変化の実測値から  $-\ln(1 - \bar{x})$  を反応時間  $t$  に対してプロットすると直線関係が得られ、その傾きより  $K$  の値が求められる。こ

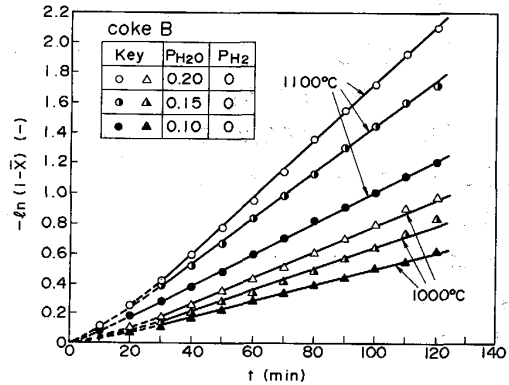


Fig. 7.  $-\ln(1 - \bar{x})$  vs. time.

の  $K$  は、速度パラメーター  $k_1, k_2, k_3$  の関数である。この速度パラメーターを未知数とし、 $K$  の実測値を用いて、非線形最小二乗法<sup>13)</sup>によりパラメーターの決定を行った。以下にその方法を記す。

まず、 $p_{H_2} = 0$  の場合には、 $K$  は  $k_1, k_2$  のみの関数となるから、 $k_1, k_2$  の頻度因子と活性化エネルギーの四つの未知パラメーターを非線形最小二乗法により決定する。

そして、 $k_1, k_2$  が決定された後、 $p_{H_2} \neq 0$  の条件で実測された  $K$  の値を用いて、式 (14) から  $k_3$  を算出する。

#### 3.2.2 反応モデル (塊コークス)

CO<sub>2</sub> によるガス化反応モデルと同様の塊コークスにおける水蒸気によるガス化モデルを作成した。素反応速度式として反応により生成する CO ガスの抑制作用を考慮して次式を用いた。

$$rate = \frac{k_1(p_{H_2O} - p_{H_2O}^e)}{1 + k_2 p_{H_2O} + k_3 p_{H_2} + k_4 p_{CO}} \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 $k_4$  の値は、CO<sub>2</sub> ガスによるガス化実験で求めた  $k_2$  の逆数を用いる。また、拡散係数の取扱いにおいて、 $D_{H_2O-CO} = D_{H_2O-N_2}$ ,  $D_{H_2-CO} = D_{H_2-N_2}$  なる近似を用いた。

解法についても、CO<sub>2</sub> によるガス化反応モデルと同様である。

#### 3.3 解析結果

反応速度解析法で述べたように、反応律速下であれば、 $-\ln(1 - \bar{x})$  対  $t$  のプロットが直線関係となる。このプロットの一例を Fig. 7 に示す。反応初期を除いて、良好な直線関係が得られており、この直線の傾きが  $K$  となる。反応初期における直線関係からの逸脱は、窒素ガスから反応ガスへの切替えの遅延時間によるものと考えられる。

さらに、すべてのデータの実測値  $K_{measured}$  と決定された速度パラメーターを用いて算出した計算値  $K_{calc}$  と

の比較を Fig. 8 に示す。また、決定されたパラメーターの値を Table 5 に示し、そのアレニウスプロットを Fig. 9 に示す。これより次のことが明らかとなった。

- 1) ガス化反応速度に対し、正の因子を持つ  $k_1$  の値はコークスの反応性によらず、ほぼ同じ値となる。
- 2) コークス種の違いによるガス化反応速度の差は、水蒸気による抑制項 ( $k_2$ ) に起因するものであり、水素による抑制項 ( $k_3$ ) は、コークス種によらず、ほぼ同じ

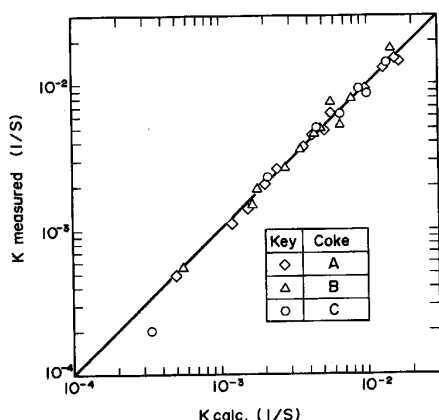


Fig. 8. Comparison of measured  $K$  and calculated  $K$ .

Table 5. Rate constants for H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub> mixtures.

| Coke | $k_1$ (1/atm·s)                         | $k_2$ (atm)                               |
|------|---|---|
| A    | $1.14 \times 10^3 \exp(-24\,800/R_g T)$ | $1.61 \times 10^{-4} \exp(27\,000/R_g T)$ |
| B    | $2.04 \times 10^2 \exp(-20\,400/R_g T)$ | $5.05 \times 10^{-8} \exp(45\,300/R_g T)$ |
| C    | $2.03 \times 10^4 \exp(-31\,900/R_g T)$ | 0.0                                       |

| Coke    | $k_3$ (atm)                               |
|---------|---|
| A, B, C | $2.30 \times 10^{-3} \exp(23\,800/R_g T)$ |

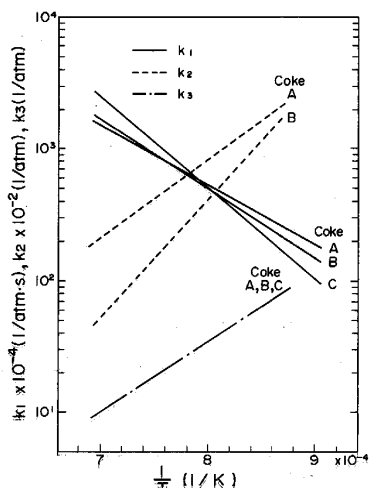


Fig. 9. Temperature dependence of rate constants.

値となる。

#### 4. 考察

ここでは、決定された速度パラメーターを用いて、塊コークスの反応特性に対する反応ガス種の差をモデル計算により比較検討を行う。なお、計算に際し、両者の差を明確にするために等温モデルとした。

##### 4.1 温度依存性

反応速度の温度依存性を明確にするため、ガス分圧を同一にして粒子径 20 mm のコークス粒子 (コークス B) の見掛けの反応速度 (反応率  $\bar{x}$  が 0~0.1 までの反応曲線を直線近似したときの傾きで表現する。) を計算した。そのアレニウスプロットを Fig. 10 に示す。水蒸気による反応は CO<sub>2</sub> に比較して速いが、高温になるに従いその差は小さくなる。

このような現象は、原口<sup>14)</sup>らによつて実験的に観察されている。高温におけるガス化反応では、粒内の拡散抵抗に加え粒子外境界膜での物質移動抵抗が増加するため、反応速度の差は反応ガスの拡散係数の差となつて現れる。例えば、1700°C における CO<sub>2</sub> および水蒸気の窒素ガスに対する分子拡散係数はおのおの、 $D_{CO_2-N_2} = 4.5$ ,  $D_{H_2O-N_2} = 7.1$  (cm<sup>2</sup>/s) であり、Fig. 17 における反応速度はおのおの、 $Rate_{CO_2} = 3.3 \times 10^{-4}$ ,  $Rate_{H_2O} = 4.8 \times 10^{-4}$  (1/s) で、それらの比はおのおの、 $D_{H_2O-N_2}/D_{CO_2-N_2} = 1.6$ ,  $Rate_{H_2O}/Rate_{CO_2} = 1.5$  となり、ほぼ一致する。

粒子外境界膜内の物質移動速度は、ガス流速、粒子径、圧力等の関数であるから、実験室規模の条件と高炉内条件とでは異なるが、高炉内条件下での計算結果 (図中一点鎖線) より、実験室規模での実験と大差ないと判断さ

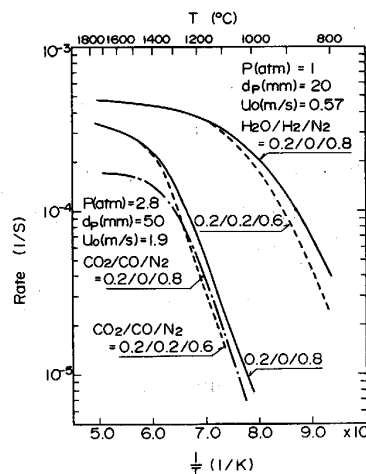


Fig. 10. Temperature dependence of oxidation rate.

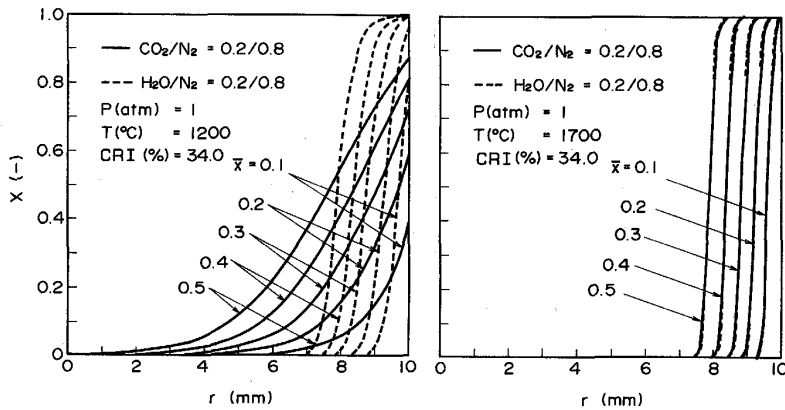
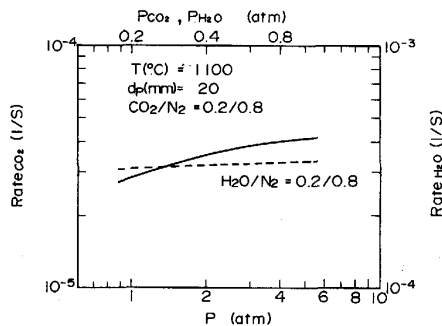
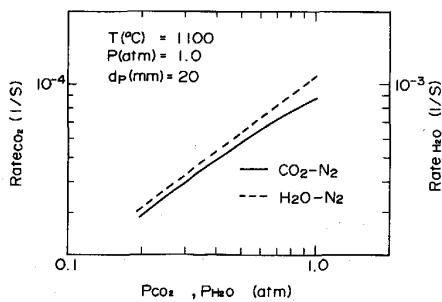


Fig. 11. Comparison of conversion distributions at 1200°C and 1700°C.



a) Total pressure dependence



b) Partial pressure dependence

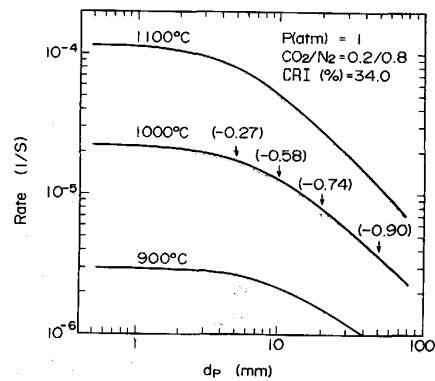
Fig. 12. Pressure dependence of oxidation rate.

れた。

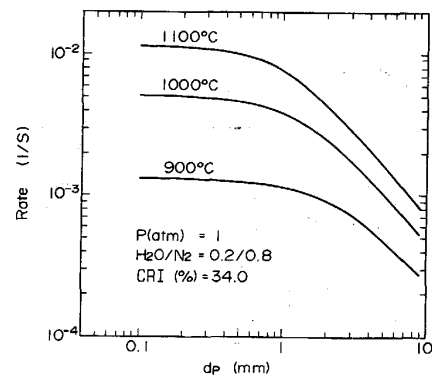
さらに、低温と高温における反応様式の差を明確にするため、1200と1700°Cにおけるコークス粒子内の反応率分布の変化の様子を Fig. 11 に示した。CO<sub>2</sub> ガスによる反応では、低温においては反応ゾーンが粒子内部へ広がっているが、高温においては、非常に狭く、界面反応に近くなっている。それに対し、水蒸気による反応では、低温においても界面反応に近い。また、高温における反応では、反応様式は界面反応に近く、ガス種による差異はほとんどなくなる。

4.2 圧力依存性

反応速度の圧力依存性を調べるために、a) 反応ガスのモル分率一定で全圧を変化 b) 全圧一定で、モル分



a) in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures



b) in H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> mixtures

Fig. 13. Effect of coke diameter on the rate of oxidation.

率を変化させて計算を行った。その結果を Fig. 12 に示す。図から明らかのように、全圧を高くして分圧を増加させてもほとんど反応速度は変化しないのに対し、全圧一定下で分圧を増加させると、ほぼ分圧の上昇に比例して反応速度は速くなる。これは、速度過程が拡散現象(粒子内拡散と粒子外境膜)に支配されていることを示している。

4.3 粒子径依存性

ガス化反応速度の粒径依存性を Fig. 13 に示す。これは、触媒反応における有効係数と Thiele モデルラスと

の関係<sup>15)</sup>に類似している。CO<sub>2</sub>による反応に関する従来の研究での粒径依存性<sup>16)</sup>は研究者によつて異なり、Fig. 13と類似な関係を示す実験結果は TURKDOGAN らによる結果がある。

図中には、反応温度 1000°C における曲線の接線の傾き(その粒径における粒径依存性)を( )内に示す。反応速度が粒径の-1乗に比例し、粒内拡散律速となるのは CO<sub>2</sub> ガスにおいては、粒径が約 50 mm 以上の範囲となるのに対し、水蒸気による反応では、粒径が約 5 mm 以上で粒内拡散律速となる。

### 5. 結 言

反応性の異なるコークスについて、CO<sub>2</sub> ガスおよび水蒸気によるガス化反応速度の定量化を行い、以下のことが明らかとなった。

1) CO<sub>2</sub> ガスによる反応において、反応性を支配するのは、CO ガスによる抑制作用であり、反応性の高いコークスほど抑制作用が弱く、反応温度が低いほど強い。また、熱処理によりその抑制効果は弱くなる。

2) 水蒸気による反応では、反応性を支配するのは、水蒸気に関する抑制項であり、水素による抑制作用は、反応性によらずほぼ一定となる。

また、塊コークスのモデル解析より、つぎの反応特性が明らかとなった。

3) コークスのガス化反応の様式について、低温(1200°C)においては水蒸気による反応が界面反応に近くなるのに比し、CO<sub>2</sub> ではかなり粒内に侵入するが、高温(1700°C)においては両者とも界面反応に近くなり、ガス種の差がほとんど現れない。

4) コークスのガス化反応が粒内拡散律速(反応速度が粒径に逆比例する領域)となる粒径範囲は、反応温度 1000°C において、CO<sub>2</sub> による反応では約 50 mm 以上、水蒸気による反応では約 5 mm 以上となる。

### 記 号

- C: 気体のモル濃度 [mol/cm<sup>3</sup>]
- C<sub>C</sub>: 炭素濃度 [mol/cm<sup>3</sup>]
- C<sub>p</sub>: 比熱 [cal/g·K]
- D: 分子拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s]
- D<sub>e</sub>: 有効拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s]
- D<sub>ij</sub>: 成分 i の j 中への拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s]
- e: 黒度 [-]
- k<sub>e</sub>: 有効熱伝導度 [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- k<sub>g</sub>: 気体の熱伝導度 [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]

- k<sub>s</sub>: 固体の熱伝導度 [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- P: 圧力 [atm]
- p<sub>i</sub>: i 成分分圧 [atm]
- p<sub>i</sub><sup>e</sup>: i 成分平衡分圧 [atm]
- R<sub>g</sub>: ガス定数 [cm<sup>3</sup>·atm/mol·K]
- r<sub>0</sub>: 初期粒子半径 [cm]
- r<sub>s</sub>: 粒子半径 [cm]
- T: 温度 [K]
- T<sub>0</sub>: 初期温度 [K]
- W: 炭素重量 [g]
- x<sub>i</sub>: i 成分モル分率 [-]
- ε<sub>p</sub>: 粒子内空隙率 [-]
- ε<sub>p0</sub>: x=0 のときの粒子内空隙率 [-]
- ε<sub>pe</sub>: x=1 のときの粒子内空隙率 [-]
- σ: ステファン-ボルツマン定数 [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- ρ<sub>p</sub>: 粒子密度 [g/cm<sup>3</sup>]
- ΔH: 反応熱 [cal/mol]

### 文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Carbon, 8 (1970), p. 39
- 2) R. T. TIEN and E. T. TURKDOGAN: Carbon, 10 (1972), p. 35
- 3) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1081
- 4) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1427
- 5) 井田四郎, 木庭敬一郎, 山下 豊, 坂田康二: コーラス・サーキュラー, 27 (1978), p. 261
- 6) 木庭敬一郎, 坂田康二, 井田四郎: コーラス・サーキュラー, 28 (1979), p. 311
- 7) 岩永祐治, 高谷幸司, 宮崎富夫, 下田輝久: 学振 54 委, No. 1654 (昭和 58 年 11 月)
- 8) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, Wiley International Edition (1960), p. 570
- 9) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 187
- 10) 例えば, FORTRAN による数値計算ハンドブック (1971), p. 167 [オーム社]
- 11) J. CRANK and P. NICHOLSON: Proc. Cambridge Phil. Soc., 43 (1947), p. 50
- 12) J. A. NELDER and R. MEAD: Computer J., 7 (1965), p. 308
- 13) 例えば, 化学工学プログラミング演習 (1976), p. 136 [培風館]
- 14) 原口 博, 西 徹, 奥原捷晃: 鉄と鋼, 72 (1986), S24
- 15) O. LEVENSPIEL: Chemical Reaction Engineering, (1972), p. 475 [John Wiley & Sons Inc.]
- 16) 原 行明, 土屋 勝: 学振 54 委, No. 1309 (昭和 49 年 1 月), p. 2