

単一気孔内におけるコークス気孔内ガス化反応のシミュレーションのためのセルラーオートマトン法の開発

柏谷 悦章*・大笹 憲一*・福田 耕一*²・加藤 健次*²・内藤 誠章*²

Development of Cellular Automaton Method for Simulating the Coke Gasification in a Pore

Yoshiaki KASHIWAYA, Kenichi OSASA, Koichi FUKUDA, Kenji KATO and Masaaki NAITO

Synopsis : The gasification reaction of coke in a pore was simulated using a cellular automaton method, which was mainly used for the simulation of solidification of steel. It was an adequate method for simulating the phenomenon that the reaction interface was changed with time.

Using the developed cellular automaton simulation program, the gasification in a pore of coke was simulated.

The simulation conditions were from 1000 to 1400 K for the two kind of pore diameter, 500 μm and 50 μm . Based on the Chapman-Enskog equation and the experimental result of Shigeno, *et al.*, the diffusion coefficient was estimated for two kinds of cokes (m-coke and f-coke). The rate constants for gasification reaction were used on the basis of the results of Kashiwaya, *et al.*

The chemical reaction control was dominant in the pore of 500 μm below 1200 K for m-coke and the diffusion control was over 1400 K. For f-coke, it could be considered as the mixed control in the pore of 50 μm from 1000 to 1400 K, which would be changed from the calculation condition such as a depth of pore, while it was obviously decided as the diffusion control over 1400 K.

Key words: gasification simulation of coke; gasification in a pore; cellular automaton; Thiele modulus.

1. 緒言

これまで、コークスの反応に関する研究は、高炉内に限定しても多くの研究がある¹⁻¹²⁾。その中で、「ミクロンオーダーからミリオーダーまでの気孔の中でコークスの見かけの反応に大きく寄与する気孔サイズはどの領域のサイズか」という問題に関して、多くの議論があった¹⁻⁶⁾。最近の原料の高騰は、今後さらに続くものと予想され、劣質原料の積極的な使用は急務であると思われる。したがって、コークスの反応劣化問題における、気孔の役割に対する理解は今後重要な課題であると考えられる。

反応工学における気孔サイズの一般的な考え方は、気孔径と反応表面積は反比例し、気孔サイズが小さいほど全反応界面積が大きくなるため、総括の反応速度は大きくなるということであり、鉄鉱石などの還元反応では、確かに事実である。しかし、コークスにおいても当てはまるということに関しては疑問が残る。コークスにおいては多くの種類の気孔が存在するが、著者らの以前の研究で、10 μm 以下の小さな気孔は少なく、イナータなどの緻密な組織の亀裂として認識されるものが多いことが分かっている^{5,6)}。溶融状態を経由して固化したコークスは、液相内で、10 μm 以下の気孔が生成することは、界面エネルギーの観

点から難しく、割れ目などのミクロンオーダーの亀裂が関与する可能性はあるが、量的にはミリオーダーの気泡が残留した状態の発泡組織が全体の反応に寄与しているものと考えられた。しかし、コークス以外の炭材（活性炭、木炭、石炭チャー）では、炭化過程で溶融せずサブミクロンの気孔（亀裂）が大きな役割を果たすものと考えられるが、分子拡散とKnudsen拡散の寄与に関する気孔サイズの影響など明らかになっていない点も多い。

一方、近年では凝固組織の予測に関する研究が盛んに行われている。特に確率論的な手法を用いたMonte Carlo法（以下MC法）¹³⁻¹⁵⁾やCellular Automaton（セルラーオートマトン）法（以下CA法）¹⁶⁻²⁰⁾を用いた組織形成シミュレーションと伝熱シミュレーションを連成した鑄造組織予測法の構築が進んでいる。また、決定論的手法を用いたPhase-field法（以下PF法）^{21,22)}によるデンドライト形態予測モデルの研究も盛んに行われている。これらのシミュレーションの中で、CA法は、反応界面が時々刻々変化する現象をシミュレートするのに適しており、コークスのガス化反応のシミュレーションに応用可能であると考えられる。そのシミュレーションの特徴は、

- (1) 空間を均一なセルで敷き詰める
- (2) 各セルはある種の状態を取ることが出来る（固相、

気相, 液相, 反応界面など)

- (3) 次の時間のセルの状態は, 現在の状態の隣り合うセルとの局所的な規則のみによって決まる。
- (4) できあがるパターンは, 初期のセルの状態と局所規則によって決まる。

である。
本研究では, 大笹ら^{19,20)}によって開発された, セルラーオートマトン法を応用して, コークスの気孔内で進行するガス化反応をシミュレートすることを目的とする。開発したモデルを用いて, コークスの気孔サイズの違いがどのようにガス化反応に影響するか, 気孔内での反応率およびガス分布の変化を明らかにし, ガス化反応と気孔サイズの関係を調査したので報告する。

2. 解析方法

本研究では, Fig. 1に示すように, 円柱状のコークスの中心にある円柱状の気孔を考え, 半径方向に7分割または14分割した。気孔の深さは, 1 cmに固定した場合の Table 1(a)と炭素量を一定に (500 μm 気孔率0.5の場合の炭素量を基準とし, 気孔径によって深さを変化) した場合の Table 1(b)の2水準とした。また, 気孔深さ方向の分割数は気孔

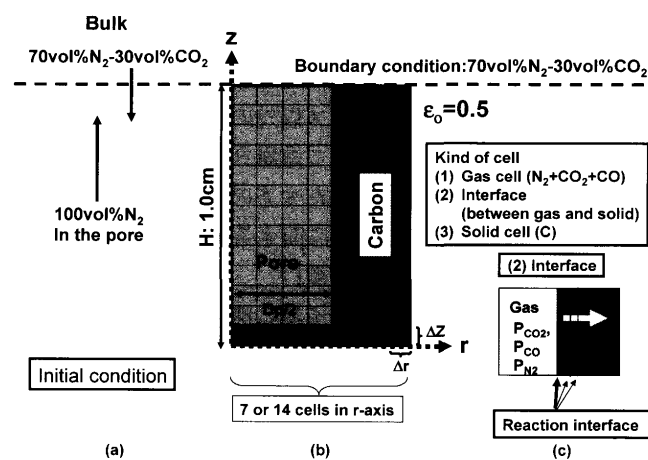


Fig. 1. Illustration of pore structure in the cylindrical coke and mesh structure for calculation.

半径によって変化する。詳細は, Table 1にまとめた。最終的に本研究では, 炭素量一定の条件(Table 1(b))を採用して, 図示し議論した。しかしながら, 50 μmの気孔の計算結果は, 非常に反応率が小さく(1/100), 100 cmそのままの状態を表示すると, 見難くなるため, 2次元の表示においては上部1 cmの領域で表示・比較した (後述, Fig.15~17)。

- Diameter of pore : $D_p=500 \mu\text{m}-50 \mu\text{m}$,
- Depth of pore : $L=10000 \mu\text{m}$ (1 cm), $1000000 \mu\text{m}$ (100 cm)
- Outer diameter of the coke: D_0 ($D_0=\sqrt{2} \cdot D_p$)
- 気孔半径方向の分割数, NR=7 or 14
- 気孔深さ方向の分割数, NZ=L/(Dp/NR)
- シミュレーションにおける仮定
- (a) ガス成分($\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{CO}$)は分子拡散のみによって移動する。
- (b) 固体炭素Cのガス化反応は, 気孔内壁と上表面および気孔底面でのみ生起する。
- (c) 圧力は反応にかかわらず1 atmとする。

2.1 拡散の基礎方程式

気孔内における2成分(i, j)ガスの拡散の方程式は, 非定常円筒座標系の方程式を用いて表す。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで, t は時間(s), C は, ガスの濃度($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), r は, 気孔半径, z は気孔の深さ(cm)である。これを直接差分法によって計算した。

有効拡散係数 De の算出については, 本研究で重要な部分を占める。詳細は後述する。

また, 拡散の境界条件は,

$$r = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (\text{at the center of pore}) \dots\dots\dots (2)$$

$$z = 0, \quad P_{\text{N}_2} = 0.7, \quad P_{\text{CO}_2} = 0.3 \quad (\text{at the top surface of pore}) \dots\dots (3)$$

初期条件(at $t=0$):

$$P_{\text{N}_2} = 1.0 \quad (\text{in the pore}) \dots\dots\dots (4)$$

$$P_{\text{N}_2} = 0.7, \quad P_{\text{CO}_2} = 0.3 \quad (\text{in the bulk}) \dots\dots\dots (5)$$

Table 1. Calculation conditions.

(a)(L=1cm)

| D_p (μm) | D_0 (μm) | NR | D_0/NR (μm) | NZ | Amount of carbon (g) in 1cm | Pore size (μm) | D_0 (μm) | NR | D_0/NR (μm) | NZ | Amount of carbon (g) in 1cm |
|------------|------------|----|----------------------|------|-----------------------------|----------------|------------|----|----------------------|-------|-----------------------------|
| 500 | 707 | 7 | 71.4 | 140 | 4.337×10^{-3} | 500 | 707 | 14 | 50.5 | 280 | 4.337×10^{-3} |
| 50 | 70.7 | 7 | 7.14 | 1400 | 4.337×10^{-5} | 50 | 70.7 | 14 | 50.5 | 28000 | 4.337×10^{-5} |

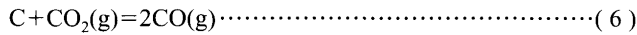
(b) (constant carbon)

| D_p (μm) | D_0 (μm) | NR | D_0/NR (μm) | NZ | L (cm) | Amount of carbon (g) |
|------------|------------|----|----------------------|--------|--------|------------------------|
| 500 | 707 | 7 | 71.4 | 140 | 1 | 4.337×10^{-3} |
| 50 | 70.7 | 7 | 7.14 | 140000 | 100 | 4.337×10^{-3} |

2.2 界面でのガス化反応の計算

Fig. 1(c)に示すように、(i)ガス化反応は、ガスと固体(炭素)が接している界面cellにおいて生起する。(ii)ガス化反応は、cellの炭素が無くなるまで、隣接するガス相のガス組成に対応して進行し、反応界面積は変化しないと仮定する。

ガス化反応(Boudouard反応)は、下記の反応式で表される。灰分の挙動⁶⁾、逆反応である炭素析出反応²³⁾は無視する。



総括の反応速度式は、一般に充填層の反応などでは、炭素の未反応率(1-X_C)に比例するとして、(7)式で記述される⁷⁻⁹⁾。これに対して、気孔内の反応は表面反応であり、(8)式で表される。

$$X_{GC} = k_T(1 - X_C) \quad (\text{充填層反応}) \dots\dots\dots(7)$$

$$X_{GS} = k_T \quad (\text{気孔内表面反応: 本研究}) \dots\dots\dots(8)$$

ここで、X_{GC}、X_{GS}は、ガス化反応の総括反応速度(s⁻¹)、k_Tは、Langmuir-Hinshelwood(L-H)型の速度式である(s⁻¹)。

また、反応率X_Cは次式で表される。

$$X_C = \frac{W_0 - W}{W_0} \dots\dots\dots(9)$$

ここで、W₀は、初期炭素の質量(g)、Wは、時間tでの炭素質量(g)である。

Langmuir-Hinshelwood型は、柏谷らの反応機構を用いて以下のように表される^{7,9)}。

$$k_T(1/s) = \frac{S_T k_1 P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} = \frac{k_{1-B} P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \dots\dots\dots(10)$$

柏谷らは、コークス中炭素の結晶化度は、アモルファス状態(非結晶)~黒鉛(結晶)まで様々な状態が存在し、それらの反応性の違いの総和として総括の反応速度が表されるとした。この時、便宜上コークス中炭素の反応を大きく2種類に分けて、それぞれの反応の和で表した。

$$k_T = N_C \cdot k_{B-C} + N_a \cdot k_{B-a} \dots\dots\dots(11)$$

ここで、N_C、N_aは、それぞれ結晶、非結晶の割合であり((12)式、(13)式)、k_{B-C}、k_{B-a}は、それぞれ(14)式、(15)式で表される結晶、非結晶のL-H型速度である。

N_C、N_aは、柏谷らは、通常冶金用コークスのX線回折の結果から、1400°C以上では、全て黒鉛結晶に変化すると仮定し、以下の式を提案した。

$$N_a = -3.271 \times 10^{-2} + 3.5189 \times 10^{-3} T_C - 3.7316 \times 10^{-6} T_C^2 + 8.816 \times 10^{-10} T_C^3 \quad (T_C < 1400^\circ\text{C}) \dots\dots\dots(12)$$

$$N_C = 1 - N_a \dots\dots\dots(13)$$

$$k_{B-C}(1/s) = \frac{k_{1,C-B} P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \dots\dots\dots(14)$$

$$k_{B-a}(1/s) = \frac{k_{1,a-B} P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、速度定数、k_{1,C-B}、k_{1,a-B}、k₂、k₃は以下のように表される。

$$k_{1,C-B} = \exp(9.49 - 24200/T) \dots\dots\dots(16)$$

$$k_{1,a-B} = \exp(4.19 - 13400/T) \dots\dots\dots(17)$$

$$k_2 = \exp(-17.7 + 27700/T) \dots\dots\dots(18)$$

$$k_3 = \exp(-1.59 + 5680/T) \dots\dots\dots(19)$$

炭素の初期濃度C₀(mol·cm⁻³)=ρ₀/12で表され、密度はρ₀(g·cm⁻³)=2.21とした。従って、各セルの初期炭素質量W₀(g)は、

$$W_0 = \rho_0 \cdot V_{ij} \dots\dots\dots(20)$$

で表される。ここで、V_{ij}は、(i,j)番目のcellの体積(cm³)である。

また、各セル内の炭素の減少量ΔW_{ij}は、(21)式で表される。

$$\Delta W_{ij} = X_{GS} \cdot W_0 \cdot \Delta t \cdot V_{ij} \dots\dots\dots(21)$$

ここで、Δtは、時間ステップである。

また、時間tとt+Δtの炭素の質量変化は、

$$W_{ij}^{t+\Delta t} = W_{ij}^t - \Delta W_{ij} \dots\dots\dots(22)$$

CO₂の減少量(mol·cm⁻³)およびCOの増加量mol·cm⁻³は、それぞれ、

$$\Delta \phi_{CO_2} = X_{GS} \cdot C_0 \cdot \Delta t \dots\dots\dots(23)$$

$$\Delta \phi_{CO} = 2X_{GS} \cdot C_0 \cdot \Delta t \dots\dots\dots(24)$$

各ガスの分圧(atm)は、P=cRT、(R=82.0575 cm³·atm·K⁻¹·mol⁻¹)から得られる。

2.3 N₂, CO₂, COガスの拡散係数

2成分系のガスの拡散係数は、Chapman-Enskogの式を用いた。

$$D_{ij} = 1.8583 \times 10^{-3} \frac{\{T^3(1/M_i + 1/M_j)\}^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \dots\dots\dots(25)$$

ここで、σ_{ij}=(σ_i+σ_j)/2であり、σはCollision diameter(Å)である、また、Collision integral Ω_Dは、(26)式で表される。

$$\Omega_D = \frac{a}{(T^*)^b} + \frac{c}{\exp(d \cdot T^*)} + \frac{e}{\exp(f \cdot T^*)} + \frac{g}{\exp(h \cdot T^*)} \dots\dots\dots(26)$$

ここで、a=1.06036、b=0.15610、c=0.19300、d=0.47635、

$e=1.03587, f=1.52996, g=1.76474, h=3.89411$ である。また、 T^* は、無次元温度で、 $T^*=T/(\epsilon_{i,j} \cdot k_B)$ であり、 k_B はボルツマン定数、 $\epsilon_{i,j}=(\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ である。計算に必要なパラメーターは、Table 2にまとめた。

2.4 混合ガス中の拡散係数

多成分ガス中の拡散係数は、一般にStefan–Maxwellの式($\nabla x_i = \sum_{j=1}^n (c_j c_i / c^2 D_{i,j})(v_j - v_i)$)によって見積もられているが、本研究では3成分系の拡散において解析的に解ける、Cusslerの式を用いた²⁴⁾。

ガス*i,j*の2成分系における拡散は、Fickの法則によって表される。

$$-J_i = De_{ij} \cdot \nabla C_i \dots\dots\dots(27)$$

ここで、 De_{ij} は、二成分系の相互拡散係数である。 n 成分系のガスにおける拡散は、Onsager²⁵⁾によって以下のように表される。

$$-J_i = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \cdot \nabla C_j \dots\dots\dots(28)$$

ここで、 D_{ij} は、多成分系の拡散係数である。

したがって、CO₂-CO-N₂系の拡散は以下のように表される。

$$-J_1 = D_{11} \cdot \frac{\partial}{\partial z} C_1 + D_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial z} C_2 \dots\dots\dots(29)$$

$$-J_2 = D_{21} \cdot \frac{\partial}{\partial z} C_1 + D_{22} \cdot \frac{\partial}{\partial z} C_2 \dots\dots\dots(30)$$

ここで、 C_1 と C_2 は、それぞれCOとCO₂ガスの濃度であり、 D_{11} と D_{12} は、三元系のCOガスの拡散係数、 D_{21} と D_{22} は、CO₂ガスの拡散係数である。三元系の拡散係数(D_{ij})と二元系の拡散係数(De_{ij})は、Cussler²⁴⁾によって、以下のように表される：

$$D_{11} = \frac{\frac{P_1}{De_{12}} + \frac{P_2 + P_3}{De_{23}}}{\frac{P_1}{De_{12}De_{13}} + \frac{P_2}{De_{12}De_{23}} + \frac{P_3}{De_{13}De_{23}}} \dots\dots\dots(31)$$

$$D_{12} = \frac{P_1 \left(\frac{1}{De_{13}} - \frac{1}{De_{12}} \right)}{\frac{P_1}{De_{12}De_{13}} + \frac{P_2}{De_{12}De_{23}} + \frac{P_3}{De_{13}De_{23}}} \dots\dots\dots(32)$$

$$D_{21} = \frac{P_2 \left(\frac{1}{De_{23}} - \frac{1}{De_{12}} \right)}{\frac{P_1}{De_{12}De_{13}} + \frac{P_2}{De_{12}De_{23}} + \frac{P_3}{De_{13}De_{23}}} \dots\dots\dots(33)$$

$$D_{22} = \frac{\frac{P_1 + P_3}{De_{13}} + \frac{P_2}{De_{12}}}{\frac{P_1}{De_{12}De_{13}} + \frac{P_2}{De_{12}De_{23}} + \frac{P_3}{De_{13}De_{23}}} \dots\dots\dots(34)$$

ここで、それぞれ1, 2および3は、CO, CO₂およびN₂ガスを表す。三元系の拡散において $D_{12} \neq D_{21}$ である。 D_{11} と D_{22} は、‘main term’と呼ばれ、二元系の拡散係数とほとんど同じ値を示す。一方、 D_{12} と D_{21} は、‘cross term’と呼ばれメインタームの20%以下である。

2.5 コークス気孔内における有効ガス拡散係数

重野ら²⁶⁾は、Wicke–Kallenbach法を用いて、製鉄用コークス(m-coke)と成形コークス(f-coke)の拡散係数を直接測定した。本研究では、その結果とChapman–Enskog (C-E)式で計算した結果を比較して、仮想的なm-cokeとf-cokeに対する有効拡散係数を決定した(Fig. 2)。重野らは、Ar–He系、CO–CO₂系で実験し、 $c_2 De_{ji}$ の値を比較した。ここで、 c_2 は、コークスの構造に起因するパラメーターである。比較のためC-E式で、同様の系(Ar–He系、CO–CO₂系)の値を示した。Ar–He系の値は、CO–CO₂系の値に比較して、約4.7倍大きい。温度依存性はほぼ同じである。これに対して、Ar–He系のm-cokeの拡散係数は、1/18.6であり、f-cokeのそれは、1/144と非常に小さく、成形コークスの気孔が製鉄用コークスに比べてかなり小さいことを意味している。1000°Cを超えると、Ar–He系などの不活性な雰囲気においても、コークス組織の結晶化、灰分の溶融・蒸発に伴って測定値が直線から外れる。本研究の目的からは外れるためここでは議論しないが、この現象はコークスの気孔構造変化を定量的に把握する重要なパラメーターになる可能性を示しており、今後の研究課題になるものと考えられる。

残念ながら、CO–CO₂系のm-cokeに対しては低温側での炭素析出反応、高温側でのガス化反応に関係して、測定値が大きく変動するため値が示されておらず、f-cokeのみの値となっている。CO–CO₂系の場合、かなり低温(400°C)か

Table 2. Parameters for Chapman–Enskog Equation.

| Molecule (i,j) | $\sigma \times 10^{10}$ m | ϵ/k_B (K) |
|-----------------|---------------------------|--------------------|
| N ₂ | 3.798 | 71.4 |
| CO ₂ | 3.941 | 195.2 |
| CO | 3.690 | 91.7 |

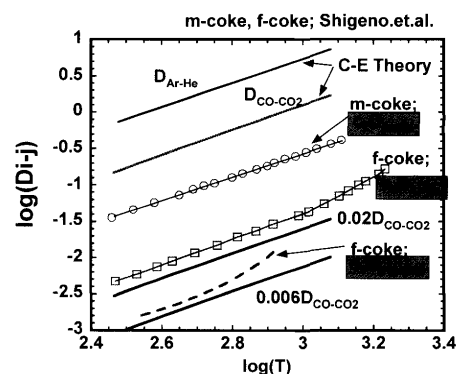


Fig. 2. Comparison of diffusion Coefficient among Chapman–Enskog Equation, Shigeno *et al.*²⁶⁾ and the selected data in this work.

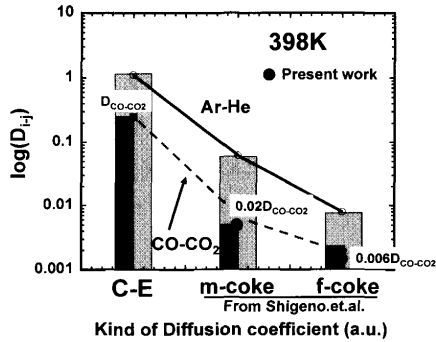


Fig. 3. Diffusion Coefficients for m-coke and f-coke selected in this work.

ら測定値が直線から外れてくることは興味深い、その原因は示されていない。

本研究では、重野らの値を参考に、以下の仮定を設定し、計算に用いる拡散係数を決定した。

- (i) コークスの有効拡散係数の温度依存性は、C-E式で計算した結果に一致する。
- (ii) 高温においてもコークスの気孔構造は変化しない。
- (iii) 灰分、揮発分の影響は無い。

上記の仮定の下、Fig. 3に示されるように、Ar-Heの拡散係数の変化を参考にして、CO-CO₂系におけるm-cokeとf-cokeに対する有効拡散係数を決定した。最終的に、C-E式で計算した値にファクター0.02および0.006を乗じて用いた(m-coke: $0.02D_{CO-CO_2}$, f-coke: $0.006D_{CO-CO_2}$)。温度依存性も含めた本研究の値は、同様にFig. 2に比較した。

本研究で使用したm-cokeの値は、重野らによって測定されたAr-He系のf-cokeの値より小さく、また、本研究のf-cokeの値は重野らのCO-CO₂系のf-cokeの値の値より若干小さい。

計算条件は、温度1000K, 1200K, 1400Kの三水準、気孔サイズは、50 μm , 500 μm の2水準とし、上述のように拡散係数は、m-coke ($0.02De$), f-coke ($0.006De$)を用い、ガス組成は、N₂-30%CO₂一定である。

3. 結果と考察

Fig. 4は、1000Kおよび1200Kの二つの温度において、気孔径がそれぞれ500 μm , 50 μm の条件で計算した結果の内の平均反応率 \bar{X}_C (-)を示している。Table 1に示すように、気孔率 $\epsilon_0=0.5$ と一定にしたので、500 μm と50 μm では、同じ気孔の深さで比較すると、炭素量が、50 μm では1/100となり、炭素量を同じにすると、気孔深さが100倍(100cm)となる。どちらで比較するかは目的によって異なるが、本研究では後者の同じ炭素量で比較した。したがって、50 μm では、総括反応速度は非常に遅く、同じ反応率に達する時間は、約10倍から32倍である。(これらは、Fig. 4から次のように評価した；

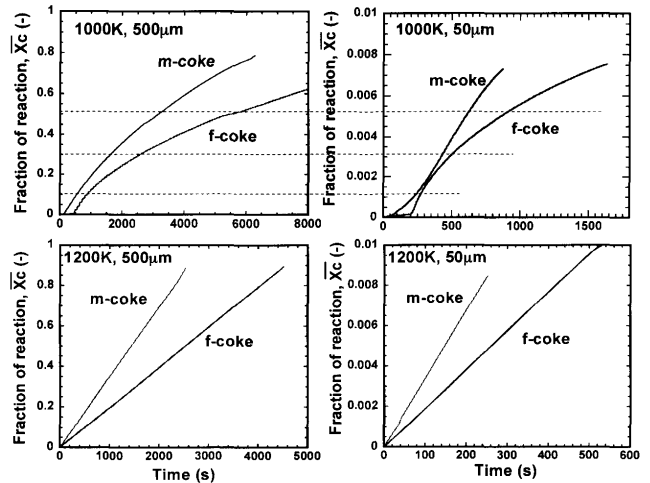


Fig. 4. Comparison of Fraction of gasification reaction, \bar{X}_C at 1000K and 1200K.

1000K : 500 μm ($\bar{X}_C, t=1000\text{s}$) \rightarrow 50 μm ($\bar{X}_C, t=325\text{s}$): 32倍
 1000K : 500 μm ($\bar{X}_C, t=4100\text{s}$) \rightarrow 50 μm ($\bar{X}_C, t=700\text{s}$): 17倍
 1200K : 500 μm ($\bar{X}_C, t=600\text{s}$) \rightarrow 50 μm ($\bar{X}_C, t=60\text{s}$): 10倍
 これは気孔内の表面積で比較すると、500 μm と50 μm とでは、それぞれ0.157 cm^2 と1.57 cm^2 と10倍になっているにもかかわらず、時間が10倍以上かかるということの意味しており、50 μm の気孔では明らかに拡散の影響によるものであり、気孔全体が反応に関与していないことになる。1000Kでは、m-cokeおよびf-cokeの両方において、反応曲線は、直線性が低く、高反応率になるほど勾配が低くなり反応の進行形態が徐々に変化していることを示している。それに対して1200Kでは、反応は終始直線的に進行している。1000K, 500 μm では、完全な反応律速となり、ガスは気孔の深部まで拡散する(濃度分布図は後述)。そのため、気孔形状が変わると共に反応界面積が減少し、反応曲線の勾配(反応速度)は、時間(反応率)と共に変化(減少)するためと思われる。m-cokeとf-cokeを比較すると、m-cokeの方が拡散係数が大きいため反応率も高くなっている。

3.1 気孔内2次元の反応率 X_C およびガス分圧(P_{CO_2} , P_{CO})の分布(1000K, 500 μm , m-coke)

Fig. 5~7は、m-cokeで1000K, 500 μm の場合の計算結果で、それぞれ気孔内の反応率分布(X_C , Fig. 5), CO₂分布(Fig. 6)およびCO分布(Fig. 7)である。本報告では、それぞれの気孔内2次元分布を、平均反応率10% ($\bar{X}_C=0.1$), 30% ($\bar{X}_C=0.3$), 50% ($\bar{X}_C=0.5$)に対応する各時間で比較した。さらに、極く初期の反応分布の変化過程を知るために、1000Kでは、1s, 10s, 100sにおけるそれぞれの分布も示した(f-cokeおよび50 μm の場合は異なる)。

Fig. 5に示されるように、反応の極く初期($\leq 100\text{s}$)では、気孔上部(入り口)の上表面および気孔内壁から反応が進行している。この時間帯のガス分布(Fig. 6, 7)を見ると、

m-coke : \bar{X}_C , 1000K, 500 μ m

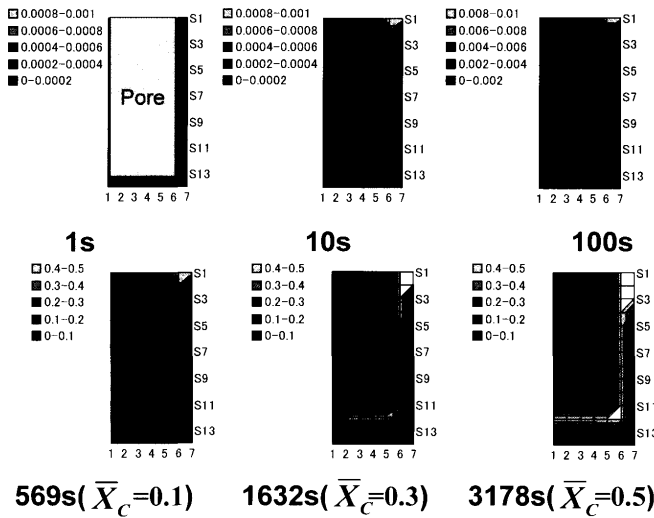


Fig. 5. Distributions of \bar{X}_C at 1000K, 500 μ m for m-coke.

m-coke : CO₂, 1000K, 500 μ m

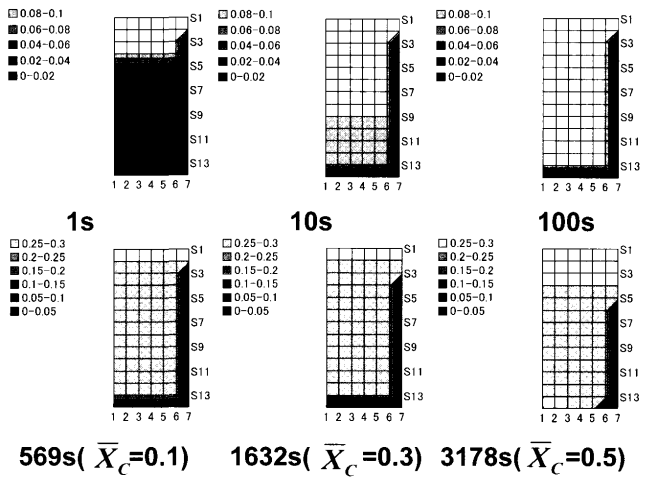


Fig. 6. Distributions of CO₂ at 1000K, 500 μ m for m-coke.

m-coke : CO, 1000K, 500 μ m

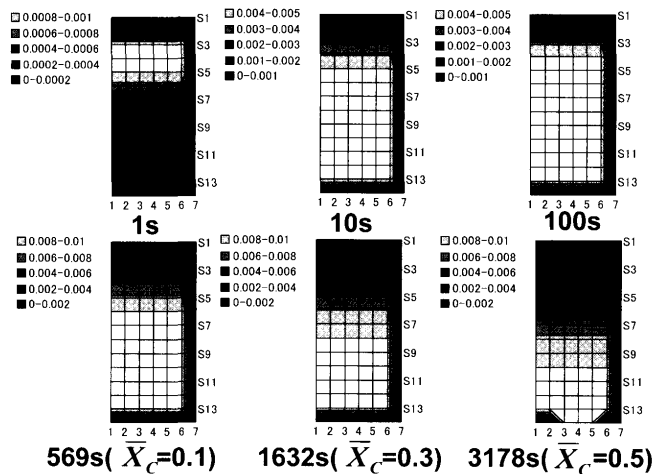


Fig. 7. Distributions of CO at 1000K, 500 μ m for m-coke.

CO₂ガスは、気孔最深部(1 cm)に達しており、その濃度はCO₂分圧(P_{CO_2})で 0.1, CO分圧(P_{CO})で0.015と比較的低い。平均反応率が10%以上($\bar{X}_C \geq 0.1$)となると、CO₂はほぼ気孔下部まで到達し、 $P_{CO_2} = 0.25 \sim 0.3$ と入り口ガス組成に近くなっている。反応が遅いため、生成するCO量は低く、拡散で気孔外へ排出される量が多いため $P_{CO} = 0.01 \sim 0.015$ と低いままである。

3.2 気孔内2次元の反応率 X_C およびガス分圧(P_{CO_2} , P_{CO})の分布(1000K, 500 μ m, f-coke)

Fig. 8~10 は、f-coke, 1000K, 500 μ m の場合の計算結果で、それぞれ気孔内の反応率分布(\bar{X}_C , Fig. 8), CO₂分布 (Fig. 9) および CO 分布 (Fig. 10) を示している。100s 以下の極く初期の反応率分布を m-coke と比較すると、平均の反応率 $\bar{X}_C = 0.0015$ に対して、f-coke が $\bar{X}_C = 0.0009$ と若干低いが、大きな差は出ていない。反応率が $\bar{X}_C = 0.1 \sim 0.5$ と反応が進行してくると、反応時間は m-coke に比較して、1.6 倍となっている。f-coke の拡散係数は、m-coke に対して 0.3

f-coke : \bar{X}_C , 1000K, 500 μ m

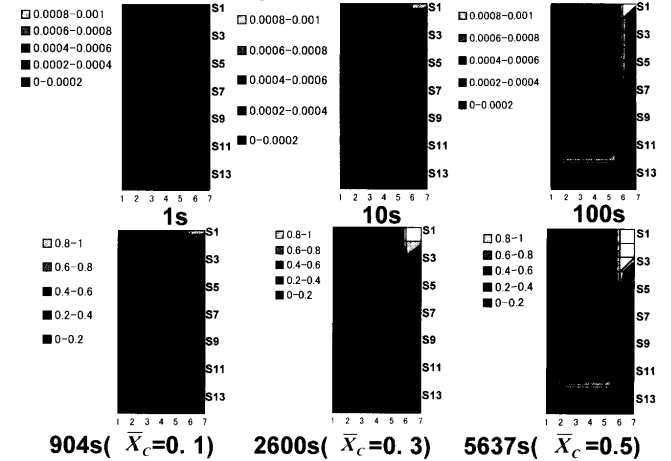


Fig. 8. Distributions of \bar{X}_C at 1000K, 500 μ m for f-coke.

f-coke : CO₂, 1000K, 500 μ m

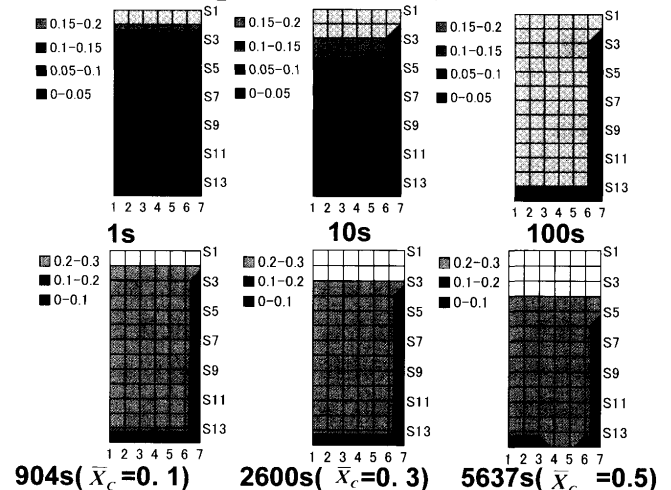


Fig. 9. Distributions of CO₂ at 1000K, 500 μ m for f-coke.

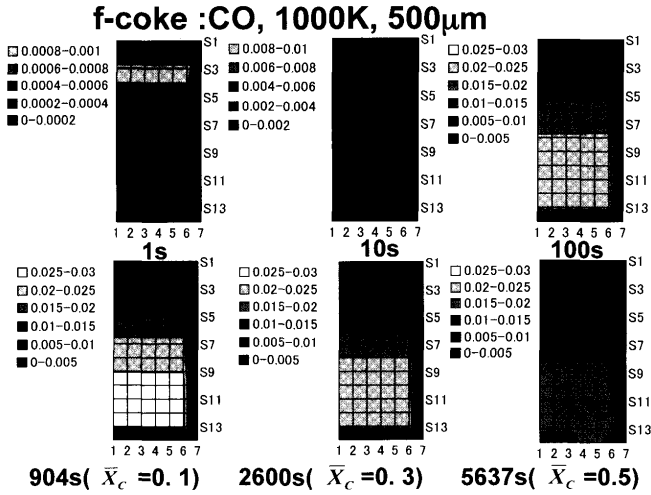


Fig. 10. Distributions of CO at 1000K, 500 μm for f-coke.

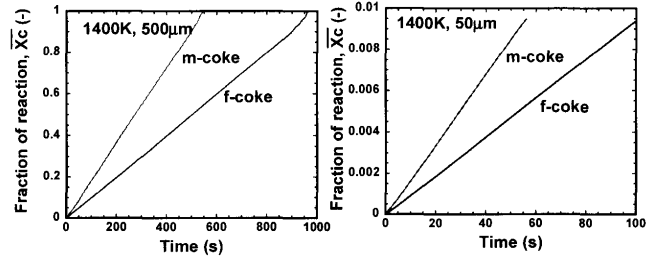


Fig. 11. Comparison of Fraction of gasification reaction, \bar{X}_C at 1400K.

(=0.006/0.02)と小さくなっているが、これは、f-cokeの高密度で低気孔率の特性を反映させてのものである。同じ反応率に到達する時間が1.6倍になる原因は、拡散係数の違いから来ているが、反応率分布に対してはそれほど大きな影響は現れていない。Fig. 9で示されるCO₂分布, Fig.10で示されるCO分布も、m-cokeとの顕著な違いは少なく、CO₂は、気孔の深部まで達しており100sで $P_{CO_2}=0.22$, 900s以上($\bar{X}_C > 0.1$)で $P_{CO_2}=0.29$ と入り口ガス組成とほとんど同じである。

3.3 反応率の時間推移および気孔内2次元の反応率 X_C およびガス分圧(P_{CO_2} , P_{CO})の分布(1400K, 500 μm, 50 μm)

Fig.11は、1400Kにおいて、反応率 X_C の時間推移を比較したものである (m-cokeとf-coke, それぞれ500 μm, 50 μm)。500 μmでは、反応が完結するまでほぼ直線的に推移していることから、反応様式はほとんど変化していないと考えられる。これらの傾向は、m-cokeとf-cokeの間で、反応速度の違いこそあれば同様に推移しているため、反応様式に大きな変化は無いものと考えられる。

50 μmの場合、反応は非常に遅く極く初期の反応率変化を示した。同じ反応率 X_C に対して要する時間は、500 μmに対して、約10倍となっており、1200K以上の温度でほぼ同様の傾向である。

Fig.12~14は、m-cokeの気孔径が500 μmの場合の気孔内

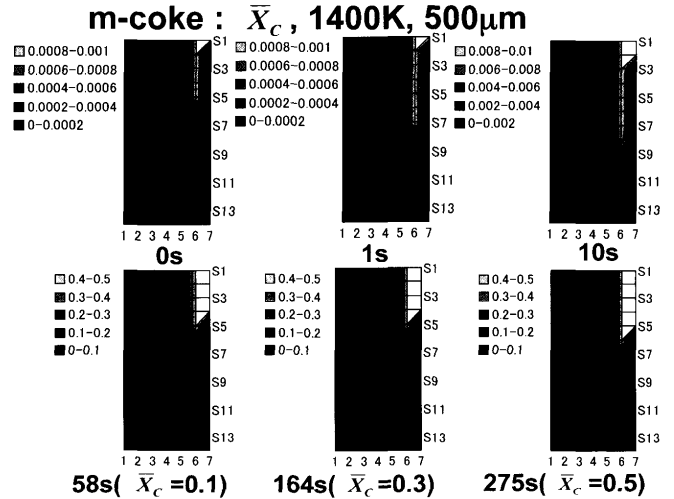


Fig. 12. Distributions of \bar{X}_C at 1400K, 500 μm for m-coke.

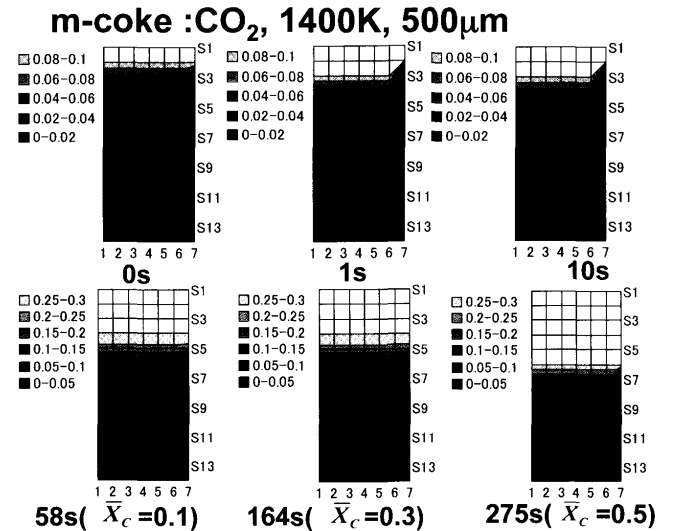


Fig. 13. Distributions of CO₂ at 1400K, 500 μm for m-coke.

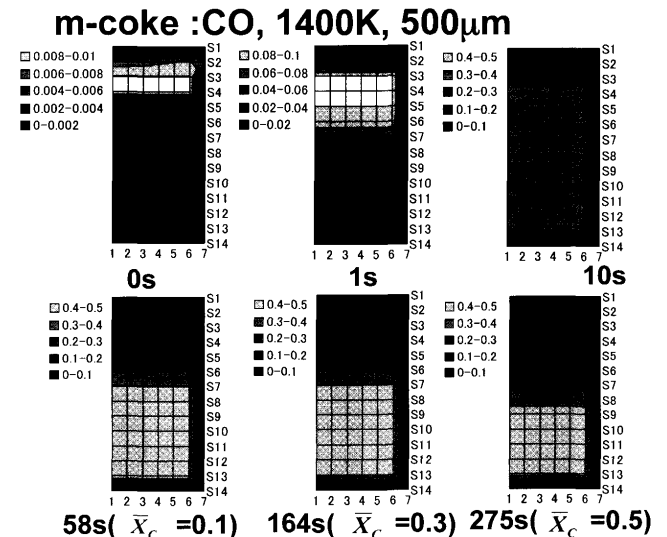


Fig. 14. Distributions of CO at 1400K, 500 μm for m-coke.

の2次元分布を、それぞれ平均反応率およびガス分圧(P_{CO_2} , P_{CO})に対して示している。1400Kと温度が高くなり反応速度が指数関数的に上昇するため、反応は、気孔入り口付近(約1/3の深さまで)を中心に生起し、反応の進行と共に気孔が浅くなる様式で進むものと考えられる。したがって、実質の反応界面積は、反応初期から後期にかけてほとんど変わらないため、反応率 \bar{X}_C は、時間に対してほぼ直線的に進むものと思われる。CO₂は気孔の入り口付近でほとんど消費され(Fig.13), 気孔底部にはほとんど達していない。一方、生成ガスであるCOは、気孔底部に溜まったままで出てこれず、これが、さらに気孔底部の反応を遅らせる原因の一つとなっている。

Fig.15~17は、f-cokeにおいて1400K、気孔径50 μ mの条件で計算した結果である。各分布は、気孔入り口から1cmの深さまでのものである (Table 1および2節解析法補参照)。Fig.11からも分かるように、気孔径が500 μ mから50 μ mへと小さくなると、反応率が、1/100に達するのに必要な時間は、1/10である。つまり、同じ時間で比較する

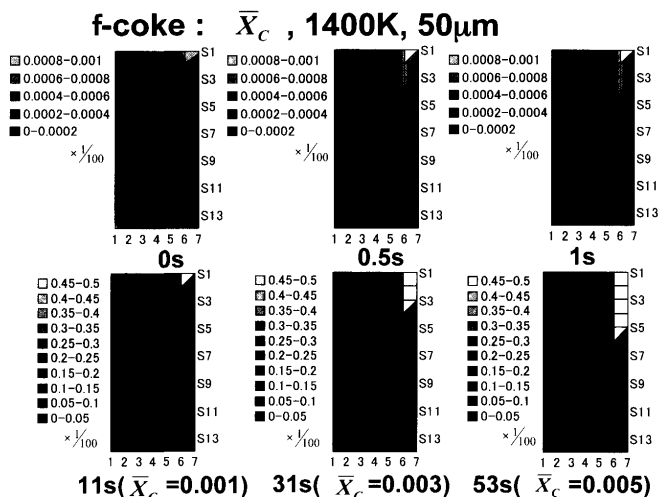


Fig. 15. Distributions of \bar{X}_C at 1400K, 50 μ m for f-coke.

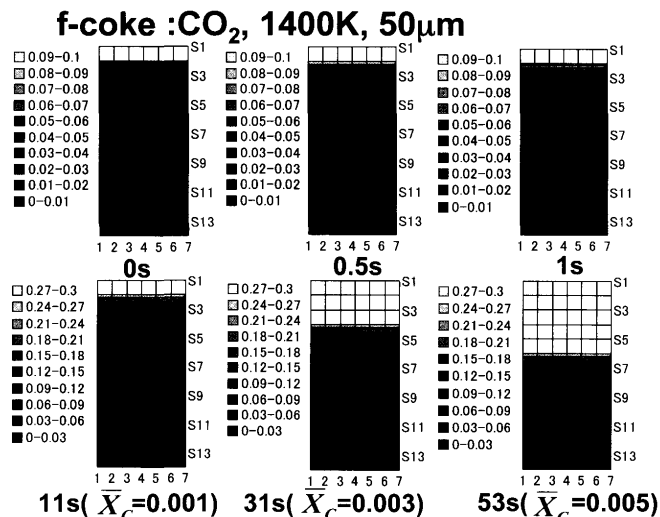


Fig. 16. Distributions of CO₂ at 1400K, 50 μ m for f-coke.

と反応率は1/10となっている。しかし、反応率分布の推移は、m-coke, 500 μ mと非常に類似しており、気孔入り口付近で反応が進行し、気孔内部にはほとんどCO₂ガスが到達出来ない、典型的な拡散律速の状態となっている。1400Kでは、化学反応速度が非常に速く500 μ mと50 μ mいずれも、拡散律速であると考えられる。

3.4 気孔深さ方向の反応率分布およびガス分布 (CO₂とCO)

Fig.18は、m-cokeの1000K, 500 μ mおよび1400K, 500 μ mの場合の、気孔深さ方向の反応率分布 X_C 、ガス分圧の分布 (CO₂およびCO) の時間変化を示している。1000Kでは、904s ($X_C=0.1$), 2574s ($X_C=0.3$), 5637s ($X_C=0.5$), 1400Kでは、58s ($X_C=0.1$), 164s ($X_C=0.3$), 275s ($X_C=0.5$), 3段階の反応率に対応する時間における分布を示した。反応が進行している領域を便宜的に反応帯と呼び、各セルの反応率 X_C が、1.0~0.02と定義すると、1000Kで

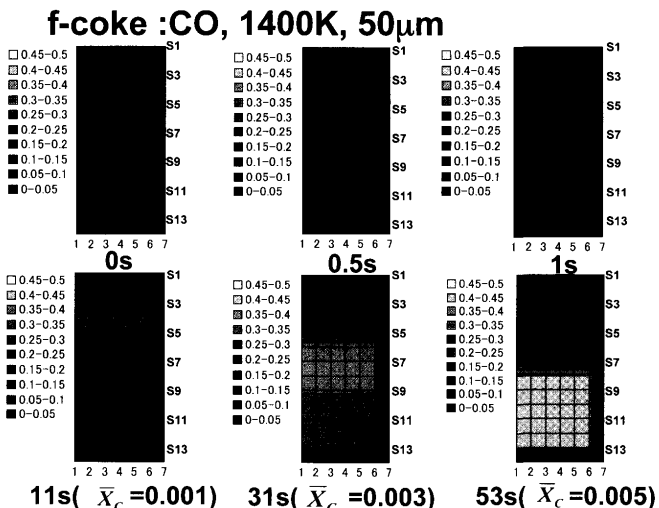


Fig. 17. Distributions of CO at 1400K, 50 μ m for f-coke.

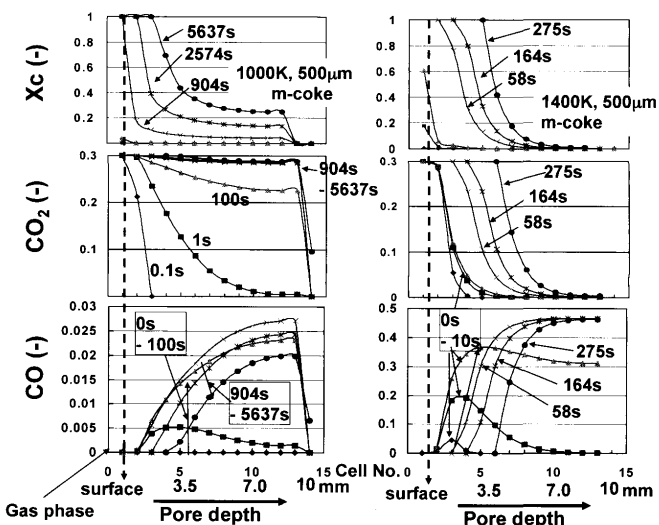


Fig. 18. Distributions of process parameters (X_C , CO₂ and CO) along the depth of pore (1000K and 1400K for 500 μ m, m-coke).

は、7~10mmと気孔全体で反応が進行しているのに対して、1400Kでは2~3.5mmであった。このとき、1000KにおけるCO₂の分布は、100sで既に気孔の底1cmに達しており、反応率X_C=0.1では、気孔深部の濃度がバルク反応ガス濃度30%とほぼ同じである。COガス濃度分布は、100s以降ほぼ同じとなり、気孔底部で最大約2%から2.5%である。一方、1400Kでは、CO₂の分布は、反応率分布と同じ様式で底部に向かって減少しており、表面から拡散してきて直ぐに反応によって消費されていることを示す。COガスは、表面から0.5mmを過ぎると45%に達し、気孔深部ではN₂-COが99%以上である。また、0~10sの過渡期では、5~38%まで途中で最大値を持つ分布形態を示している。

Fig.19は、1400Kにおいて気孔径の違い(500μm, m-cokeと50μm, f-coke)による、気孔深さ方向の反応率分布X_C、ガス分布(CO₂およびCO)の時間変化を示している。

上述のように1400Kでは、反応速度が速いため気孔入り口領域で反応が主に進行し、50μmでは、各時間(31s, 53s)において、気孔上部から1.3mmのところまで反応帯であり、500μmの場合は、各時間(58s, 164sおよび275s)では、約3mmの領域が反応帯である。

3.1 Thiele Modulusの評価とガス化反応の様式

コークスのガス化反応は、気孔内へのガスの拡散と化学反応速度のバランスで決まるものと考えられる。従って、触媒反応に関する無次元数Thiele Modulusによってガス化傾向を評価できるものと考えられる。一般に、細孔を持つ球状の粒子で、かつ反応が一次反応の場合、Thiele Modulus(φ_m)は、次のように表される。

$$\phi_m = R \sqrt{\frac{k_T}{De}} \dots\dots\dots(35)$$

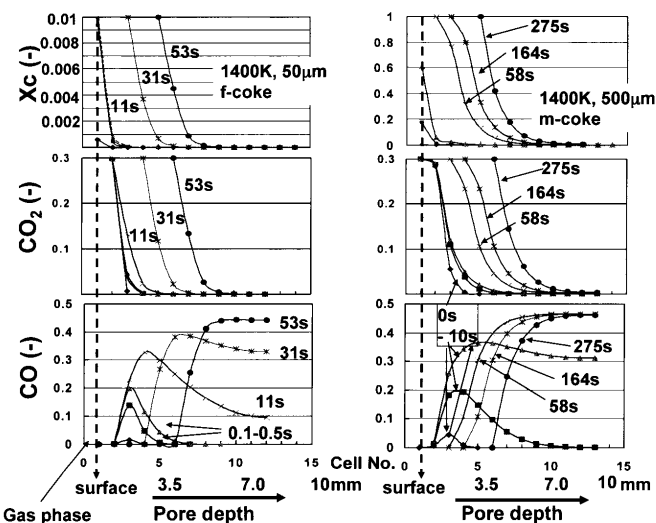


Fig. 19. Distributions of process parameters (X_C, CO₂ and CO) along the depth of pore (1400K, 50 μm for f-coke and 1400K, 500 μm for m-coke).

ここで、Rは、粒子の直径である。本研究では、このままでは使用出来ないので、気孔の長さ(深さ)を採用し、Rの代わりに、気孔の深さL(cm)とした。

$$\phi_m = L \sqrt{\frac{k_T}{De}} \dots\dots\dots(36)$$

k_Tはガス化反応速度定数(1/s)、Deは拡散係数(cm²/s)である。本研究では、k_Tを(10)式、Deを(25)式によって算出し、数種の条件(気孔径、ガス組成と温度)に対して評価した。Lを本来の意味と異なるものとしたため得られる値は、通常のThiele Modulusの基準とは異なるものを導入しなければならないと考えられるが、詳細は後述する。

Fig.20は、Thiele Modulusを計算するための、k_TとDeをそれぞれ(10)式および(25)式を用いて計算した結果である。k_Tに関しては、30% CO₂、30%CO₂-30%COおよび15%CO₂-30%COの3つの条件で求めた。また、Deに関しては、m-cokeを想定した0.02De、f-cokeを想定した0.006Deの2段階とした。k_Tは、ガス組成の違いで特に大きく異なるのは1300K以下の低い温度領域であるが、本来速度そのものがこの領域で小さいので、実質的な違いとは考えられない。

Fig.21とFig.22は、それぞれ、30% CO₂と30%CO₂-30%COのガス組成におけるThiele Modulus(φ_m)を求めた結果である。図中の○、□、△印は、それぞれ、化学反応律速(Chemical reaction control)、拡散律速(Diffusion control)および混合律速(Mixed control)を意味しており、Fig.18~19と同様のプロットを全条件で求め、反応率の分布が、Fig.18

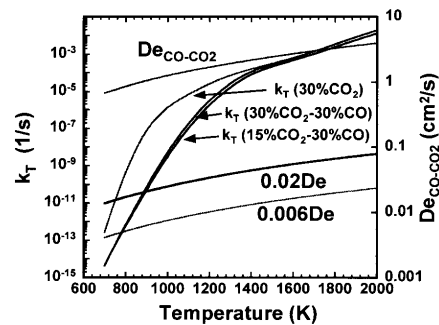


Fig. 20. Variations of the rate constants and diffusion coefficients for the calculation of Thiele Modulus.

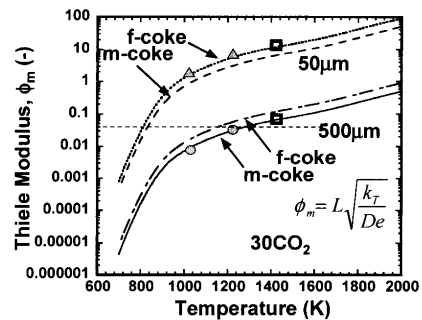


Fig. 21. Variations of Thiele Modulus in 30% CO₂. (○: chemical reaction control, □: diffusion control, △: mixed control).

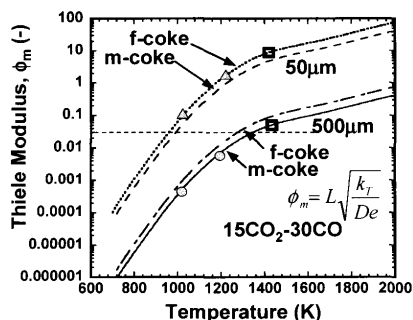


Fig. 22. Variations of Thiele Modulus in 30%CO₂-30%CO (○: chemical reaction control, □: diffusion control, △: mixed control).

の1000Kのように気孔深部まで到達しているか否かで判断した(反応率が気孔深部において、5%以上($X_c=0.05$)ある場合を化学反応律速とした)。また、気孔深部の定義は、500 μm の場合は1cmとしたが、50 μm の場合は、100cmとなってしまう。これは明らかに50 μm の場合は気孔の深さが深いので実情に合わないため本報告では、50 μm の気孔径に対しても深さ1cmで判断した。

Fig.21とFig.22から500 μm の場合、拡散律速と化学反応律速の境界は、1200Kと1400Kの間にあり、 $\phi_m \leq 0.03$ で化学反応律速になると考えられる。50 μm の気孔の場合、900K以上では、 $\phi_m \geq 0.03$ でありほとんどの領域で、拡散律速にあると考えられる。しかし、気孔上部1cm(全長100cm)に注目すると、反応率 X_c は、0.1~0.2に達しており、この領域(50 μm , 1000~1200K)でも、化学反応の割合は大きいものと考えられ、混合律速であると考えられる。

4. 結言

コークスの気孔内で進行するガス化反応をシミュレートするためセルラーオートマトン法を開発した。セルラーオートマトン法は、界面が時々刻々移動する現象の再現に適しているため、コークスのガス化反応に対しても有用であることが分かった。

開発したセルラーオートマトン法によってコークス気孔内ガス化反応のシミュレーションを行った。

500 μm と50 μm の気孔を想定し、1000~1400Kの温度でガス化反応がどのように進行するかシミュレーションした。拡散係数は、Chapman-Enskogの式を基本に、重野らが製鉄用コークス、成形コークスに対して実測した値に近い値になるよう、それぞれ、0.02 De 、0.006 De として用いた。速度定数は、柏谷らが求めた製鉄用コークスの速度定数を用いた。以下のような結果が得られた。

(1) m-cokeの反応に関しては、500 μm の気孔径、f-

cokeの反応に関しては50 μm の気孔が最適なシミュレーション条件と考えられ、気孔径と有効拡散係数の組み合わせは、コークスの反応をシミュレートする場合において重要な条件である。

(2) m-cokeの500 μm の気孔では、1200K以下では化学反応律速となり、1400K以上では拡散律速である。

(3) f-cokeの50 μm 気孔では、1000~1200K以下では、混合律速であると考えられるが、条件設定(気孔の深さなど)によって大きく変わる可能性がある。また、1400K以上では、明確な、拡散律速となる。

(4) 1400K以上では、いずれのコークスでも反応が非常に早く、気孔入り口部付近に反応が集中し、CO₂は気孔深部(1cm以上)まで到達出来ない。したがって気孔深部では、生成ガスであるCOガスが滞留し、気孔深部の反応をさらに抑制する働きを持つ。

(5) 反応様式は、低温の化学反応律速下では反応ガスが気孔内に進入し、均一反応的になる。一方、拡散律速では、表面から順次、気孔内部へ反応が進み表面反応的な様式になる。

文 献

- 1) S.Watakabe and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 467.
- 2) K.Yamaguchi, T.Uno and K.Kunitomo: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 18.
- 3) E.T.Turkdogan, R.G.Olsson and J.V.Vinters: *Carbon*, **8** (1970), 545.
- 4) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 28.
- 5) Y.Kashiwaya, H.Takamaru and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 819.
- 6) H.Takamaru, Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 472.
- 7) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 8) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
- 9) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 440.
- 10) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1305.
- 11) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1311.
- 12) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M.Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 259.
- 13) J.A.Spittle and S.G.R.Brown: *J. Mater. Sci.*, **23** (1989), 1777.
- 14) P.Zhu and R.W.Smith: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992), 683.
- 15) M.Kudo and K.Osasa: *Netsu Shyori*, **35** (1995), 158.
- 16) H.W.Hesselbath and I.R.Gobel: *Acta Metall.*, **39** (1991), 2135.
- 17) S.G.R.Brown, J.A.Spittle, D.J.Jarvis and R.W.Bevan: *Acta Mater.*, **50** (2002), 1559.
- 18) M.F.Zhu and C.P.Hong: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 436.
- 19) N.Nishiguchi and K.Osasa: *J. JFS*, **77** (2005), 3.
- 20) S.Natsume, N.Nishiguchi, K.Osasa and T.Narita: *J. JFS*, **77** (2005), 31.
- 21) M.Ode, S.G.Kim, W.T.Kim and T.Suzuki: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 345.
- 22) S.G.Kim, W.T.Kim and T.Suzuki: *Phys. Rev. E*, **58** (1998), 3316.
- 23) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *J. Jpn. Inst. Met.*, **52** (1988), 1103.
- 24) E.L.Cussler: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid System*, Cambridge University Press, 2nd ed., (1997), 186.
- 25) L.Onsager: *New York Acad. Sci. Ann.*, **46** (1945), 241.
- 26) Y.Shigeno and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1853.