

論 文

CO₂-H₂O-CO-H₂-N₂ 系における高炉コークスのガス化速度*

宮 坂 尚 親**・近 藤 真 一***

The Rate of Cokes Gasification by Gas Consisting of

CO₂, H₂O, CO, H₂ and N₂

Naochika MIYASAKA and Shin-ichi KONDO

Synopsis:

The gasification of coke by carbon dioxide or steam is one of the important reactions which take place in the blast furnace. But the rate equation, which may be applied to such an atmosphere of CO₂-H₂O-CO-H₂-N₂-mixture as in the blast furnace, has not been reported yet. In order to determine the rate equation applicable to such gas mixtures, the gasification rates of pulverized metallurgical coke (24~35 mesh) by CO₂-N₂, CO₂-CO, H₂O-N₂ and H₂O-H₂ systems were measured between 1000 and 1100°C. The experimental results led to the following expression,

$$(\text{Rate of gasification}) = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}} + k_5 p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

where P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{CO} were the partial pressures of CO₂, H₂O and CO respectively, and the constants were functions of temperature.

Some workers¹⁾ have reported the retardation of gasification reaction by CO and H₂, but hydrogen did not retard the reaction under our experimental conditions. The above equation may be available for the mathematical simulation of the blast furnace.

(Received July 30, 1968)

1. 緒 言

高炉内現象とりわけ実測が不可能な高温部の現象を定量的に把握する手段の1つとして、高炉内でおこる素反応を正確に表わす速度式と、物理現象に合致した化学工学的モデルを組み合わせた数学的モデルで高炉をシミュレートする方法がある。高炉内の素反応の1つにコークス中の炭素が CO₂ および H₂O ガスでガス化される反応がある。現在までのところ高炉内のような5成分系 (CO₂-H₂O-CO-H₂-N₂ 系) のガス組成に適用できるガス化速度式は求まっていない。

塊コークスのガス化速度を求める前に、粒度 24~35 メッシュの高炉コークスを 1000~1100°C のもとで、CO₂-N₂ 系、CO₂-CO 系、H₂O-N₂ 系および H₂O-H₂ 系からなる反応ガスでガス化させ、5成分系に適用できるガス化速度式を見出した。その結果 C と CO₂ ガスおよび C と H₂O ガスの反応が単独でおこると考えては実験事実を説明できないこと、CO ガスだけが反応を阻害し、H₂ ガスは阻害作用をしないことおよび H₂O ガスのガス化能がかなり大きいことがわかった。

2. 試料および実験方法

戸畑コークス工場で製造されたコークスを粒度 24~35 メッシュに粉碎篩分した試料 100mg を、内径 26 mm の石英反応管でできた熱天秤 (応用理化 ORK 型) にのせ、1000~1100°C のもとで4種類の2成分からなる反応ガスを通し、得られた減量曲線からガス化速度を求めた。ガス流量の影響をのぞくため、流量は CO₂ ガス系では 2 l/min また H₂O ガス系では 5 l/min とした。使用したコークスの組成を Table 1 に示した。

3. 実 験 結 果

CO₂-N₂ 系の反応ガスでガス化した例を Fig. 1 に示した。熱天秤で得た減量曲線をガス化率の時間変化に直した図である。ガス化率が 15% までは直線近似が可能であつてこの直線勾配をガス化速度とした。以後実験条

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年7月30日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

*** 八幡製鉄(株)東京研究所 理博

Table 1. Chemical composition of blast furnace coke.

Moisture	1.4%
Ash	10.06
Volatile matter	0.79
Fixed carbon	89.15
Total sulphur	0.52
Porosity	51.08

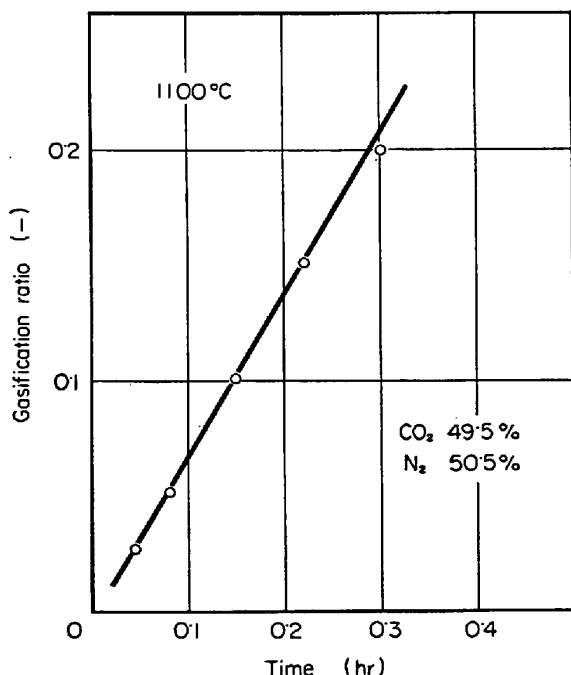


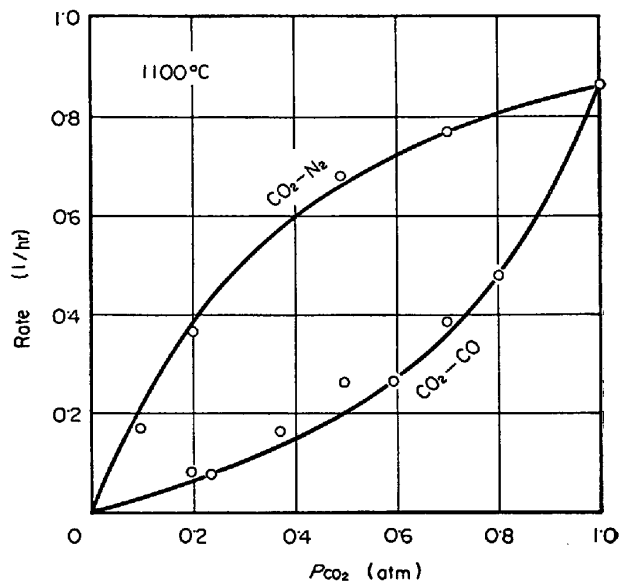
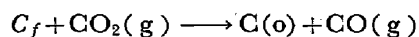
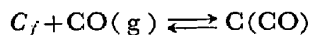
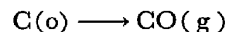
Fig. 1. Gasification ratio vs. time.

件のすべてのガス組成および温度にわたって、ガス化率 15% までの直線勾配をガス化速度として解析した。高炉内でガス化される炭素量はガス化率 8% 程度であるから初期速度を求めれば十分と考えられる。顕微鏡でガス化率 15% 位の粒子の断面観察をおこなったが、灰化の様子がはつきりつかめなかった。ガス化率 15% 位までは粒子全体として活性点が一定に保たれるので減量勾配が一定となるものと考えられる。

3.1 CO₂-N₂ 系および CO₂-CO 系

1100°C で CO₂-N₂ 系および CO₂-CO 系の反応ガスで求めたガス化速度と入口ガス中の CO₂ ガス分圧の関係を Fig. 2 に示した。

現在までのところ CO₂ ガスによる炭素のガス化反応機構の代表的なものとして、GADSBY²⁾らによる CO ガス吸着説、すなわち

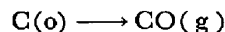
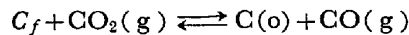
Fig. 2. Rate vs. partial pressure of CO₂.

ここで

C_f : 自由な活性座

$\text{C}(\text{o})$: 吸着された酸素原子

および ERGUN³⁾らによる炭素と CO₂ ガス間の酸素交換



平衡説の 2 つがあり、どちらを採用しても定常状態である吸着酸素量が一定の範囲では速度式は次のようになる。

$$\text{Rate} = \frac{k_1 p_{\text{CO}}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで p_i : i 成分のガスの分圧

本実験の結果が (1) 式で表わされるかどうかを調べてみる。CO₂-N₂ 系では $p_{\text{CO}} = 0$ とおけば (2) 式のような双曲線となり、Fig. 2 に示したように実測値もよく双曲線上にのることがわかった。再現性をチェックした実測

$$\text{Rate} = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

値のうち 2 つを選びその CO₂ ガス分圧と速度を (2) 式に代入して速度定数 k_1, k_2 を求めることができる。CO₂-N₂ 系で求めた定数 k_1 と k_2 を使い、さらに CO₂-CO 系の 1 つの実測値から (1) 式の定数 k_3 を決めてやれば Fig. 2 に示したように (1) 式が CO₂-CO 系の実測値もよく代表することがわかった。CO₂-N₂ 系では $p_{\text{CO}} = 0$ とおけばよいから、(2) 式は (1) 式に含まれることになり、結局 CO₂-CO-N₂ 系のコークスのガス化速度式は従来からの (1) 式であらわされることがわかった。

GADSBY²⁾らは 734~829°C で比較的 CO₂ ガス組成が高い範囲 (800°C で BOUDOUARD 反応の平衡値は CO₂ 35%) で (1) 式の妥当性を実験的に証明しているが、本実験では広範囲のガス組成 (1100°C で BOUDOUARD 反応の平衡値は CO₂ 5%) について成り立つことがわかった。なお CO₂ ガスの場合 900°C 以下では熱天秤で減量が認められなかった。

3.2 H₂O-N₂ 系および H₂O-H₂ 系

1100°C で H₂O-N₂ 系および H₂O-H₂ 系の反応ガスで実験した結果を Fig. 3 に示した。反応ガス中の H₂O ガス分圧が 0.15 atm 以上になると、熱天秤で求めた減量曲線の初期の直線性がなくなり、時間とともにガス化率の時間勾配は減少してしまう。このため H₂O ガスを含む系では H₂O ガス濃度が 10% までを解析範囲とした。

H₂O ガスによる炭素のガス化反応機構に関しても、これまでに CO₂ ガスと同様に H₂ ガス吸着説、炭素と H₂O ガス間の酸素交換平衡説が考えられ、速度式も (1) 式と同じ型の (3) 式が成り立つことを GADSBY⁴⁾, OVERHOLSER⁵⁾らが実験で証明している。

$$\text{Rate} = \frac{k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_3 p_{\text{H}_2\text{O}} + k_6 p_{\text{H}_2}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 3 から H₂ ガスの反応阻害作用はあられず、H₂O-N₂ 系および H₂O-H₂ 系ともに実測値が次の (4) 式上にのることがわかった。

$$\text{Rate} = \frac{k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_3 p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

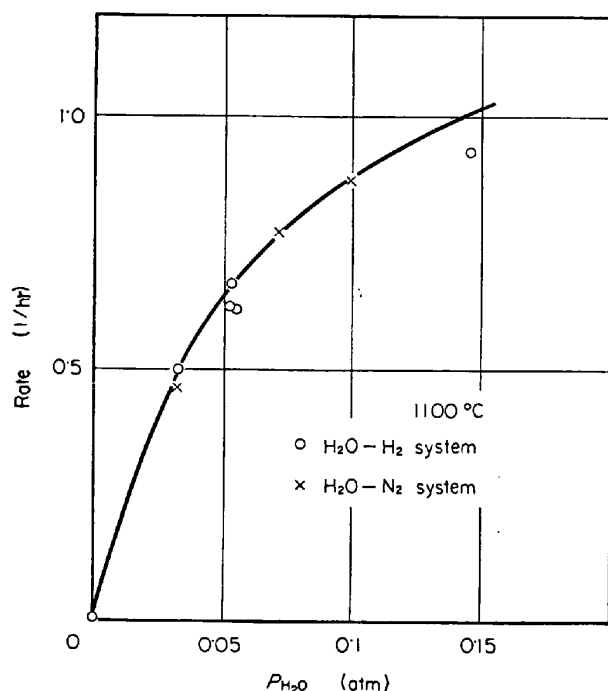


Fig. 3. Rate vs. partial pressure of H₂O.

再現性をチェックした実験値のうち 2 つを選び、H₂O ガス分圧とガス化速度を (4) 式に代入して速度定数 k_4, k_3 を求めることができる。H₂O ガス系では 800°C から熱天秤で減量が認められた。なお H₂ ガス 100% の反応ガスを通したところ、熱天秤で減量があらわれないことから、実験温度域では炭素のメタン化反応は無視できることがわかった。

3.3 速度定数の温度変化

以上は 1100°C の解析結果であるが、1050, 1000°C においても同様な結果が得られた。Fig. 4 に求めた速度定数のアレニウスプロットをまた Table 2 に速度定数を示した。高炉内でガス化反応を速度論的にとらえる温度域は 800~1100°C であつて、この温度域では H₂O ガスのガス化能を代表する速度定数 k_4 の値が CO₂ ガスの k_1 にくらべて 10~20 倍程度大きくなっていることがわかる。定数 k_1, k_4 の活性化エネルギーは 50~70 kcal/mol である。

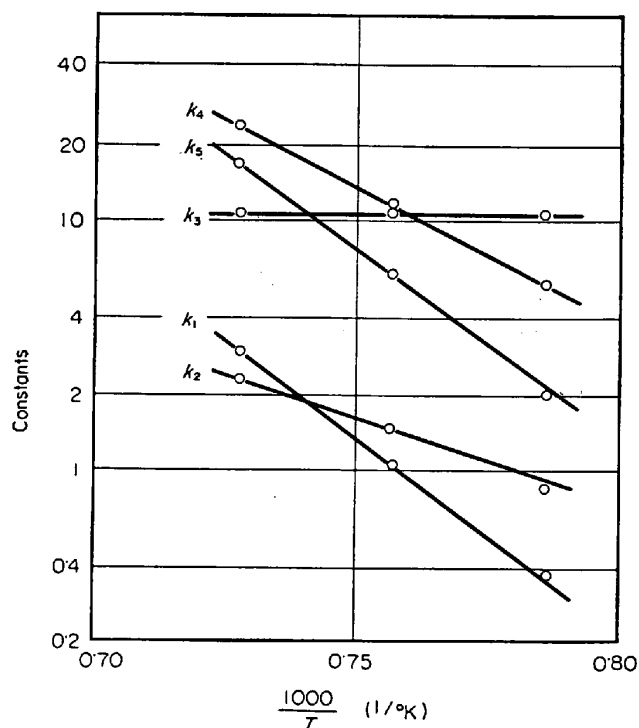


Fig. 4. Variation of constants with temperature.

Table 2. Constants.

k_1	$\text{Exp}(27.201 - 35900/T)$
k_2	$\text{Exp}(14.240 - 18350/T)$
k_3	10.3
k_4	$\text{Exp}(22.355 - 26360/T)$
k_5	$\text{Exp}(29.588 - 36760/T)$

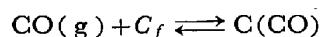
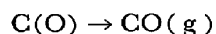
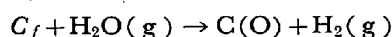
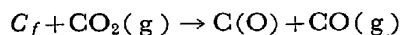
ここまでで得られた結果をまとめれば、 $\text{CO}_2\text{-CO-N}_2$ 系では(1)式がよく実測値と一致することがわかり、これは現在までに多くの研究者の求めた結果と一致する。しかし $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{-N}_2$ 系では H_2 ガスが反応を阻害すると考えた従来の結果とは一致せず、 H_2 ガスの阻害作用を考えない(4)式が成り立つことがわかった。

4. 考 察

2成分系の反応ガスで得られた結果をもとにして、高炉内のような5成分系のガス化速度式を求めてみる。

4.1 5成分系の反応機構

H_2 ガスが反応阻害作用をしないことがわかったので、反応機構を次のように考える。まず CO_2 と H_2O ガスの酸素原子が活性座に吸着する。吸着した酸素原子が脱着して CO ガスとなる。一方混合ガスのうち CO ガスだけが活性座に吸着して反応を阻害するものとする。



このように考えれば5成分系のガス化速度式は次のようになる。

$$\text{Rate} = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}} + k_5 p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

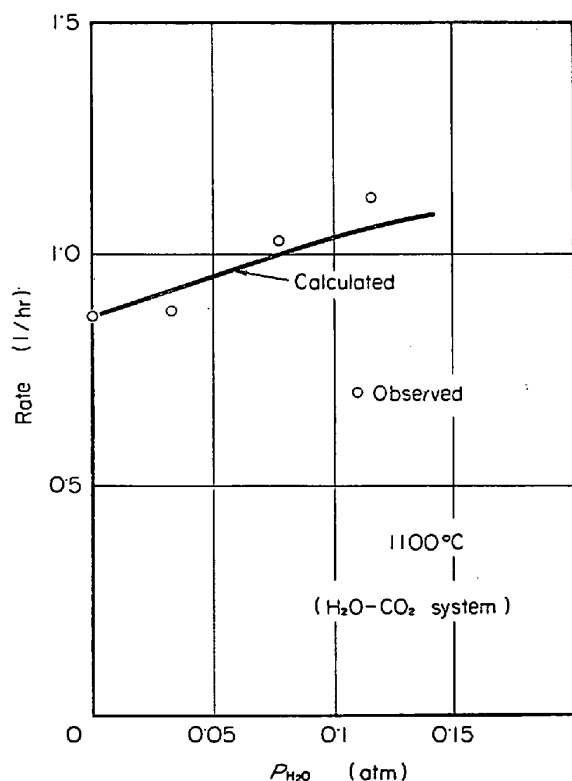


Fig. 5. Rate vs. partial pressure of H_2O .

(5)式は2成分系の反応ガスの結果をすべて含むことになる。たとえば $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系では(5)式で $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ とおいて(1)式となり、3.1の結果と一致する。

4.2 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系

2成分系の結果を合成して5成分系の速度式を(5)式で得たわけであるが、これを実験的に証明するために $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応ガスでガス化する実験をおこなった。Fig. 5はガス化速度を H_2O ガスの分圧に対してプロットしたものである。一方2成分系で求めた速度定数 $k_1 \sim k_5$ を使い(5)式で計算した結果を Fig. 5に実線で示した。(5)式の計算値は実測値とよく一致していることがわかる。このことから5成分系の速度式として(5)式が成り立つことがわかった。

4.3 従来の結果との比較

高炉内のような混合ガス系のガス化速度式を、本実験のようにガス間の相互作用を考えた(5)式で計算した場合と、 CO_2 ガスおよび H_2O ガスの1次反応と考えて計算した場合を比較してみる。

いま単位炭素量についての初期反応速度を r ($\text{kg mol/kg} \cdot \text{hr}$) とすれば、 CO_2 ガスの速度式として HEYNERT⁶⁾ の(6)式を、 H_2O ガスの速度式としては功刀⁷⁾らの(7)式を使用する。

$$r_{\text{CO}_2} = (2.99 \times 10^{13}) \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} \right) \exp \left(-\frac{80000}{RT} \right) \quad \dots (6)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = (4.83 \times 10^4) (T) \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \right) \exp \left(-\frac{17311}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

1100°C のもとに推定される高炉内ガス組成を用いて計算した結果を Table 3 に示した。 CO_2 ガスおよび H_2O ガスの1次式と考えて計算した場合は、ガス化量の合計は 1.174 ($\text{kg mol/kg} \cdot \text{hr}$) となる。一方本実験で求め

Table 3. Calculated results.

T	°K	1300
P_T	atm	1.8
y_{CO_2}	—	0.07
y_{CO}	—	0.34
$y_{\text{H}_2\text{O}}$	—	0.009
y_{H_2}	—	0.029
γ_{CO_2}	1.25×10^{-3}	
$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	1.173	
$\gamma_{\text{CO}_2} + \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	1.174 (0.0283)	

た(8)式で計算すれば、Table 3 中のカッコ内に示したように約40分の1小さい 0.0283 (kg mol/kg·hr) となる。

$$r = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}} + k_5 p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{M_C} \dots\dots (8)$$

ここに M_C : 炭素の分子量
高炉内のガス化温度域では CO ガスが 35% 程度存在するので、CO ガスの阻害作用を考慮すべきであると考えられる。

5. 結 言

粒度 24~35 メッシュの高炉コークスを4種類の2成分からなる反応ガスでガス化する実験をおこない次の結論を得た。

(1) 反応ガスの組成いかにかわらず、それぞれのガス組成でガス化率 15% まではガス化速度が一定である。

(2) 高炉内のような混合ガス系でコークスのガス化反応を考えると、従来からの CO₂-CO 系および H₂O-H₂ 系のガス化機構を合成することでは実験結果を説明

することができなかつた。混合ガス成分のうち CO ガスだけが反応を阻害し、H₂ ガスは阻害作用をしないことがわかり、速度式として次式が求まった。

$$\text{Rate} = \frac{k_2 p_{\text{CO}_2} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}_2} + k_5 p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(3) 得られた速度式は高炉内現象を数学的モデルでシミュレートする際に有効であると考えられる。

(4) CO₂ ガスよりも H₂O ガスの方がガス化能が大きいことから、コークスの反応性試験は H₂O ガスでおこなう試験法が有効であると考えられる。

文 献

- 1) P. L. WALKER: *Advances in Catalysis*, 11 (1959), p. 133
- 2) J. GADSBY: *Proc. Roy. Soc.*, A193 (1948), p. 357
- 3) S. ERGUN: *J. Phys. Chem.*, 60 (1956), p. 480
- 4) J. GADSBY: *Proc. Roy. Soc.*, A187 (1946), p. 129
- 5) L. G. OVERHOLSER: *Carbon*, 2(1965), p. 385
- 6) G. HEYNERT: *Stahl u. Eisen*, 79 (1959), p. 1545
- 7) 功刀: *工化誌*, 56 (1953), p. 46

鉄鉱石層における還元速度の計算*

相 馬 胤 和**

The Calculation of Reduction Rate on an Ore Bed

Tanekazu SŌMA

Synopsis

To analyze reaction in a blast furnace shaft and other reducing furnaces, a reduction rate of an ore bed must be calculated. Recently many mathematical models to describe a kinetics of iron ore reduction have been proposed by EL-MEHAIRY, W. M. MCKEWAN, K. MORI, W. O. PHILBROOK and others.

The ore bed was divided into several unit layers. The reduction of unit layer was divided into three steps, those were wustite, magnetite and hematite reductions. The mathematical model that was proposed by K. Mori with mixed controlling step by both chemical reaction and gas diffusion, was used for each reduction step.

The calculation for the first unit time was done step by step until reaching to desired heap. Then the calculation for the second unit time was done in the same way using the degree of reduction that had been calculated at first unit time, and so on.

The calculated data was compared with the experimental data, and these data arrived at an essential agreement. The reduction by H₂ was controlled by interface reaction, but that by CO was controlled by both interface reaction and diffusion.

(Received June 15, 1968)

1. 結 言

現在鉄鉱石の還元は 3 つの方法により行なわれている。第 1 は 1 個の粒子の還元で、熱天秤などにより測定

され、その還元速度は EL-MEHAIRY¹⁾, W. M. KCKE-

* 昭和43年 4 月本会講演大会にて発表
昭和43年 6 月15日受付

** 茨城大学工学部 工博