

(37) 高炉コークスのガス化反応

八幡製鐵株式会社東京研究所 近藤真一 ○宮坂尚親

1 序言

現在高炉内現象を表現する数学的モデルで使用しているコークスのガス化速度式は、 $\text{CO}_2 - \text{CO}$ 系および $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ 系のそれぞれに対して求めた結果を独立に用いているが、実際の高炉内は混合ガス系であるから従来の結果をそのまま適用することには問題がある。粒度 24 ~ 35 メッシュの高炉コークスを温度 1000 ~ 1100 °C のもとで、 $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ 系、 $\text{CO}_2 - \text{CO}$ 系および $\text{CO}_2 - \text{H}_2$ 系でガス化させ、混合ガス系 ($\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{H}_2 - \text{N}_2$ 系) に適用できるガス化速度式を見出した。その結果 CO_2 ガスおよび CO と H_2O ガスの反応が単独におこると考えては実験事実を説明できないこと、 H_2O ガスのガス化能がかなり大きいことがわかった。混合ガス系の速度式を使用すれば、羽口から水蒸気を添加した場合およびシャフト下部に H_2 系のガスを吹込む際の効果が判定できる。さらに従来からおこなわれている CO_2 ガスだけによるコークスの反応性試験も混合ガス系でおこなうのが妥当と考えられる。

2. 実験結果

粒度 24 ~ 35 メッシュに粉碎篩分した試料 100g を、内径 2.6 mm の石英反応管でできた熱天秤にのせ、温度 1000 ~ 1100 °C のもとに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。ガス化率の時間変化を求めたところ N_2 ガスを反応ガスに切換える影響があらわれる実験開始時をのぞいて、ガス化率 2.5 % から 15 % までは直線近似が可能であって、この直線勾配をガス化速度とした。温度 1100 °C における $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ 系、 $\text{CO}_2 - \text{CO}$ 系および $\text{CO}_2 - \text{H}_2$ 系の実測値を図 1 に示した。 $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ 系および $\text{CO}_2 - \text{CO}$ 系で得た結果を解析したところ、 $\text{Rate} = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 P_{\text{CO}_2} + k_3 P_{\text{CO}}}$ の式によく一致した。一方 CO_2 と H_2 の混合ガスを反応管に通せば、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ の反応がおこってコークス表面を通過するガス組成は 4 成分系のもとなる。実験に先立って反応ガス組成を各ガス化温度に対して求めた。4 成分系の結果を解析したところ、混合ガス系では CO が反応阻害作用をし H_2 は阻害作用をしないものと考えれば、

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

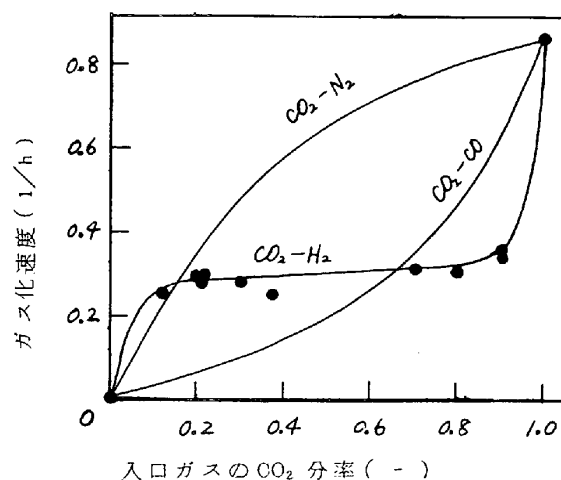
となり、 $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ 系で求めた k_1 と k_2 、 $\text{CO}_2 - \text{CO}$ 系で求めた k_3 および $\text{CO}_2 - \text{H}_2$ 系で係数 k_4 、 k_5 を決定すれば、図 1 に示したように式(1)が広範囲な $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比で実験値とよく一致することがわかった。なお H_2 100 % のガスを反応管に通したところ実験温度域ではメタン化速度は無視できた。

3. 結論

ガス化率が 2.5 ~ 15 % の範囲ではガス化速度は一定であって、速度式は式(1)のように求まった。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 $\text{CO}_2 - \text{CO}$ 系および $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ 系のガス化機構を合成することでは説明できなかった。

参考文献

- 1) P.L.Walker: Advances in Catalysis 11, 133 (1959)
- 2) W.Peters: Stahl u. Eisen 84, Nr.16 979 (1964)

図 1 ガス化速度と CO_2 分率