

東北大学 選鉱製錬研究所 ○小林三郎 大森康男

I 目的 炭材のCO₂によるガス化反応速度式に関しては、それぞれ独自の反応機構に基づきいくつかの式が導かれているが、式中のパラメータの値および式の精度は一般に式により異なる。コークスの反応速度に関するいくつかのデータを用いて各式のパラメータおよび精度について吟味した。

II 方法 速度式はパラメータX_i(i=1...n)に関して非線形であるから、速度式R'=f(X₁,...X_n)をR'=f(X₁⁰,...X_n⁰)+Σ(∂f/∂X_i)(X_i-X_i⁰)のように線形化する。この式を用いて最小2乗法によりX_iを決定する。検討した式は、(1)k₁(P_{CO₂}-P_{CO₂,e})/(1+P_{CO}/k₂); Turkdoganら¹⁾, (2)k₁/[1+(P_{CO}/P_{CO₂})/k₂]; Ergun²⁾, (3)k₁·(P_{CO₂}/P_{CO})/(1+k₂(P_{CO₂}/P_{CO})); Grabke³⁾, (4)k₁(P_{CO₂}/P_{CO}-P_{CO}/K_B)+k₂(P_{CO₂}-P_{CO}²/K_B); Beyerら⁴⁾, (5)k₁P_{CO₂}/(1+k₂P_{CO}+k₃P_{CO₂}); Gadsby⁵⁾, (6)k₁P_{CO₂}/(1+k₂√P_{CO}+k₃P_{CO₂}); Heddenら⁶⁾, (7)k₁(P_{CO₂}-P_{CO₂,e})/(1+k₂P_{CO}+k₃P_{CO₂})である。ただしk_i=exp(X_{2i-1}-X_{2i}/RgT),用いたデータはすべての実測値と実験条件が明らかなTurkdoganら¹⁾(DT),Beyerら⁴⁾(DB),著者らの高炉用コークス(DM),成型コークス(DF)である。

III 結果 得られたパラメータのうち、反応の見かけの活性化エネルギーΔEに対応するものを表1に、データDMの場合の反応速度の実測値R_mと計算値R_cとの相関関係を図1に示した。パラメータ6個を含む式(5)~(7)の場合、同一のデータについてはX₂はほぼ一定であるが、データDTでは約10,

表1 k₁の温度依存性に関するパラメータ X₂(kcal/mole)

式	1	2	3	(X ₂) 4 (X ₄)	5	6	7
DT	55.0	58.3	75.0	66.6	80.2	10.4	12.3
DB	58.3	61.8	76.3	64.3	124.5	52.4	52.5
DM	60.2	61.0	82.9	79.1	69.0	67.1	65.8
DF	63.5	64.4	84.9	89.5	71.5	69.0	70.8

DB, DM, DFでは50~70kcal/moleと、データ間の差が著しい。式(4)の場合、X₂, X₄とくに後者はデータ間でかなり異なる。式(1)~(2)の場合と式(3)の場合、いずれのデータについてもX₂はそれぞれ60±5, 80±5 kcal/moleでデータ間の差異は小さく、X₂は化学反応の特性を比較的良好に表わし、ΔEに相当すると考えられる。しかし式(3)の場合、式(1)~(2)の場合より大きくなる傾向をもつことに留意すべきであろう。他方式(4)~(7)の場合は、X₂は単なるパラメータ的要素が強く、必ずしも化学反応の特性を表わしているとは云い難い。したがってこれらのデータによればコークスの反応の見かけの活性化エネルギーは式(1)~(2)によれば60±5, (3)によれば80±5 kcal/moleと評価し得る。

[記号] K_B: Boudouard平衡値, P_{CO₂,e}: CO₂の平衡分圧(atm), P_i: ガス成分iの分圧(atm), R: 反応速度(mole·c/g·coke/min), R_g: 気体定数, T: 温度(°K) [文献] 1) Carbon, 8(1970), P39, 2) J. Phys. Chem., 60(1956), P480, 3) Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70(1966), P664, 4) Arch. Eisenhüttenwegs., 43(1972), P597, 5) Proc. Roy. Soc., A193(1948), P357, 6) Carbon, 5(1967), P339

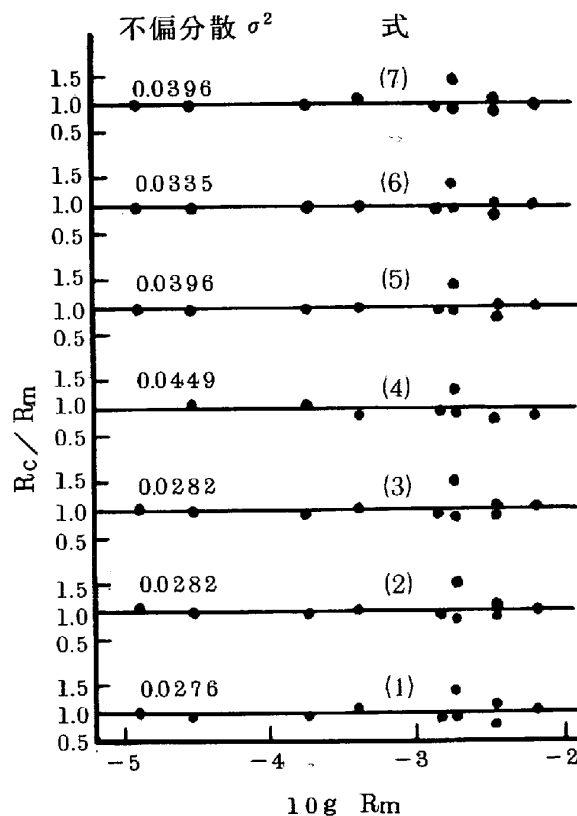


図1 R_mとR_cの相関関係(σ²: R'=1/R)