

(56) コークスのCO₂によるガス化反応におよぼすカリウムの影響の解析 (ソリューションロス反応速度に関する研究-VI)

東北大学 選鉱製錬研究所 ○小林三郎 大森康男

1 緒言 コークスのCO₂によるガス化の総括速度はカリウム(以下ではK)吸収量の増大とともに増大するが、速度の増大が停滞するKの臨界量が認められること、Kの反応促進作用はコークスのガス化の化学反応抵抗が大きいほど著しいことをすでに報告した¹⁾。本報ではKの作用を触媒効果と考へて、ガス化の反応速度定数にKの作用を導入し、総括反応速度の測定値¹⁾とのcurve fittingによりKの作用式中のパラメータを評価した。

2 Kの触媒効果 N₂-CO₂-CO混合ガスによるコークスのガス化速度は、コークスのガス化の反応速度をR_m⁰とすると、以下の式を解いて得られる。 $d^2Y_{CO_2}/dx^2 - (dY_{CO_2}/dx)^2 / (1+Y_{CO_2}) + (n/x)dY_{CO_2}/dx = (R_g T \rho L_p^2 / PD_0)(1+Y_{CO_2})R_m^0$... (1), $Y_{N_2} = \{(1+Y_{CO_2})/(1+Y_{CO_2,b})\}^B Y_{N_2,b}$... (2) 境界条件は $x=0: dY_{CO_2}/dx=0$, $x=1: \{D_0/(n+1)L_p\}(dY_{CO_2}/dx)_s / (1+Y_{CO_2,s}) = k_f(Y_{CO_2,b} - Y_{CO_2,s})$ である。総括反応速度は $R_m = \{60PD_0/(n+1)R_g T \rho L_p^2\}(dY_{CO_2}/dx)_s / (1+Y_{CO_2,s})$... (3) である。R_m⁰としてすでに求めた速度式²⁾を用い、Kの作用をFで表わすと、 $R_m^0 = Fk_1(Y_{CO_2} - Y_{CO_2,e}) / (1/P + k_2Y_{CO})$... (4) K濃度Zは粒子内で均一でないが、xの各点でKの全量が触媒として寄与するとは限らないこと、他方CO₂によるKの部分酸化による触媒作用の低下の可能性が考えられることを考慮して、 $F = 1 + a\beta Z / (1 + \beta Z + rPY_{CO_2})$... (5)と仮定した。Fはコークス粒子内でZとY_{CO₂}の分布に応じた分布をとる。Zはあらかじめ計算により求めておいた。

3 パラメータa, β, rの評価 3種類のコークス粒度(D_p=0.43, 0.88, 2.3cm), 全ガス流量5Nl/min, Y_{N₂},b=0.6, Y_{CO₂},b=0.05(▲), 0.1(■), 0.2(▼), 0.3(●)(図2), 温度900, 1000, 1100℃における1個粒子の総括速度の測定値¹⁾に最小2乗法を適用して得たパラメータa, β, rの値を図1に、これらの値を用いて得たR_mの計算値を図2に示した。Fk₁の温度依存性より得たガス化の活性化エネルギーΔEのK濃度依存性を図3に示した。記号 B: $D_{CO_2-CO}(2/D_{N_2-CO}-1/D_{N_2-CO_2})$ [-], D: 相互拡散係数[cm²·sec⁻¹], D₀: CO₂のコークス中有効拡散係数[cm²·sec⁻¹], k₁: 反応速度定数[mol·g⁻¹·sec⁻¹·atm⁻¹], k₂: COの吸着平衡定数[atm⁻¹], L_p: V_p/S_p[cm], L: 粒子中心からの距離[cm], n: 0(板), 1(円筒), 2(球), P: 全圧[atm], R_g: 気体定数, S_p, V_p: 粒子の外表面積, 体積, T: 温度[K], x: L/L_p[-], Y_i: 成分iのモル分率, Z: K濃度[g/coke-g], ρ: コークスの密度[g·cm⁻³], 文献1) 鉄と鋼, 63(1977), S527, 2) ibid, 63(1977), P1081

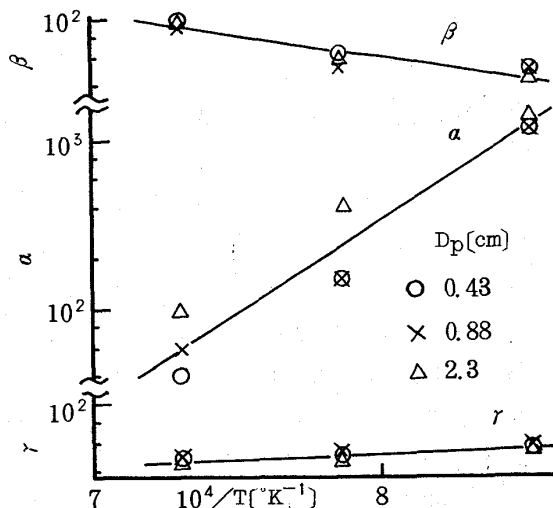


図1 パラメータa, β, rの温度依存性

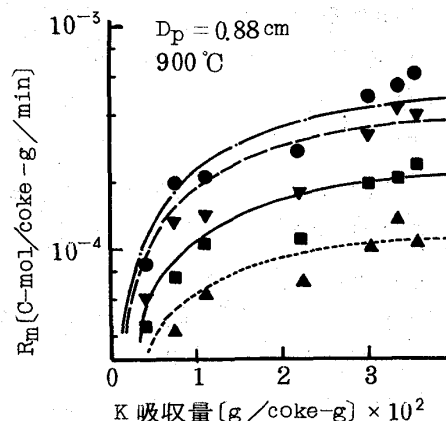


図2 ガス化速度の計算値(曲線)

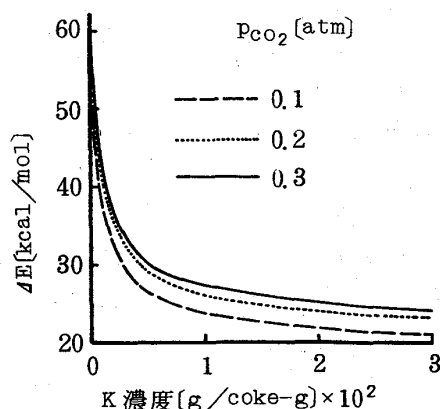


図3 ΔEのK濃度依存性