

UDC 662.749.2.017 : 669.162.263.43 : 533.15 : 661.97

論 文

ソルーション反応における炭酸ガスの有効拡散係数*

小林 三 郎**・大 森 康 男***

The Effective Diffusion Coefficient of CO₂ in the Solution Loss of Coke

Saburo KOBAYASHI and Yasuo OMORI

Synopsis:

The diffusion of gaseous reactant in pores is one of the processes essentially influencing the rate of the solution loss reaction of lumpy coke, if the reaction proceeds by partial internal burning. Then, the effective diffusion coefficient of carbon dioxide in lumpy coke was estimated through analysing the over all rate of the reaction by the application of the rate equations for complete internal burning.

Concerning slab samples, the diffusibility, (D_e/D) of carbon dioxide was respectively evaluated to be 1.8×10^{-2} and 1.2×10^{-2} for conventional metallurgical coke and formed cokes which had the porosities being 0.52 and 0.33 respectively.

The characteristic size of crushed coke depended on the estimation standard used. For instance, the sphere-equivalent size differed considerably from the size defined as the ratio of volume to external surface area of a particle, owing to the irregular shape of the crushed materials. The value of the diffusibility obtained by the use of the sphere-equivalent size was 2 to 3 times that according to the other size estimation and was nearly constant at 3.2×10^{-2} regardless of temperature above 1000 °C for both kinds of coke, while it decreased with increase of temperature above 1 000 °C according to the other estimation.

1. 緒 言

コークス塊の炭酸ガスによるソルーションロス反応速度は、強い粒度依存性をもつ。すなわち、コークス単位質量当りの反応速度は、粒度の増大とともに低下することはよく知られている^{1)~6)}。これは、コークス粒内ガス拡散あるいは粒内伝熱などの抵抗が、粒度とともに増大するためと考えられる。TURKDOGAN ら⁷⁾はコークス試料のガス化が無視できる温度で、いわゆるカニスターを用いて炭酸ガスの有効拡散係数を測定した。TIEN ら²⁾は、ガス化速度の評価にその結果を用い、球形コークスの場合、計算値と測定値とのよい一致を得た。しかし、この一致は、粒径の明確な球形試料に関してであつて、形状が不規則な実用コークス塊の場合に関しては、明らかでない。

破碎コークス塊のソルーションロス反応速度を解析する場合、ガスのコークス細孔内拡散に関しては、つぎの点を考慮する必要がある： 1) 化学反応を伴う場合と伴わない場合のガスの有効拡散係数は、必ずしも一致し

ないので、両者を区別すべきである⁸⁾。 2) 不規則形状粒子の粒度の評価には、球相当径、形状係数で補正した粒度、あるいはふるいメッシュなど多くの方法があるが、これらの粒度は互いに異なる。ガスの拡散抵抗は、有効拡散係数と粒度の双方に依存するので、拡散距離の明確な整形試料より得た有効拡散係数が、そのまま破碎試料に適用できるとは限らない。すなわち、粒度の評価の仕方によつては、有効拡散係数は見かけ上異なる可能性がある。

以上の点を考慮すると、結局、破碎コークス塊のガス化速度から粒度の評価法に応じた有効拡散係数を求める必要がある。著者らはすでに、冶金用コークスおよび成型コークスに関して、炭酸ガスによるガス化の化学反応速度を定式化した⁹⁾、これを用いて、ソルーションロス反応速度の粒度依存性を解析することにより、1) 整形(平板)試料を用いて、ガス化を伴う場合の炭酸ガスのコークス細孔内有効拡散係数の評価、2) 破碎コークスの粒度評価法の相違による有効拡散係数の差異、および 3) 有効拡散係数の使用上、より好都合な粒度評価

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1977)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Physical properties of coke.

Kind of coke	Density (g/cm ³)	Apparent density (g/cm ³)	Porosity ϵ (—)	Ash (%)
Metallurgical coke	1.94	0.94	0.52	10.8
Formed cokes	1.94	1.30	0.33	9.9

法の選択, の諸点を明らかにする.

2. 実 験

2.1 塊コークスの形状

不規則形状粒子の粒度評価の一方法として, 1 個の粒子の容積 V_p と外表面積 S_p との比として定義される $L_{ir} = V_p/S_p$ があるが, これは触媒反応に関しては, かなり一般性のある粒度とされている¹⁰⁾. そこで, V_p は粒子の質量 W_p と Table 1 に示した平均見かけ密度とから求め, S_p は以下に述べる方法により測定し, 一連の塊コークスの粒度 L_{ir} を求めた.

[合成樹脂 (ナイロン) 系塗料40%+メチルレッド飽和メタノール60%]溶媒に試料を浸漬し, 表面を被覆する. 浸漬, 乾燥を 5~7 回くり返し, 皮膜の厚さを 0.05~0.1 mm とした. このとき, 気孔や小さなき裂は皮膜で閉そくされていた. 試料の大きさに応じて, 内径 35 ϕ mm または 50 ϕ mm のガラス内筒容器を用い, エタノールを前者の場合 30 ml, 後者の場合 100 ml 入れ, 磁気攪拌器により一定の回転数で攪拌する. その先端部分 (0.5 ϕ mm $\times$ 3 mm) を内側に 90° 曲げたピンセットで把持したコークス試料をエタノール中定位置に迅速に浸

漬し, 10 sec 後試料を引上げる. エタノール浸漬中に試料の皮膜が一部溶融するので, エタノール中のメチルレッド濃度を光電光度計にて測定した. 皮膜の厚みの一部のみが溶解するとき, 全表面にわたって溶解が一樣であれば, 溶解量は皮膜の表面積に比例する. 試料の形状により, 皮膜の溶解が全表面にわたり必ずしも一樣とならないと考えられたので, 外表面積既知でかつ Fig. 1 に示した種々の形状をした標準試料を作製した. 標準試料は一連のコークス試料と同時に上述の処理をしておき, 同じ溶解条件でその都度検量線を作製した. 検量線の一例を Fig. 1 に示したが, 光透過度 T_r の対数, 換言すれば皮膜の溶解量と外表面積とは直線性を示した. 皮膜は極めてうすいので, 試料の外表面積は皮膜の表面積に等しいとし, S_p は測定した $-\log T_r$ の値より, 検量線を

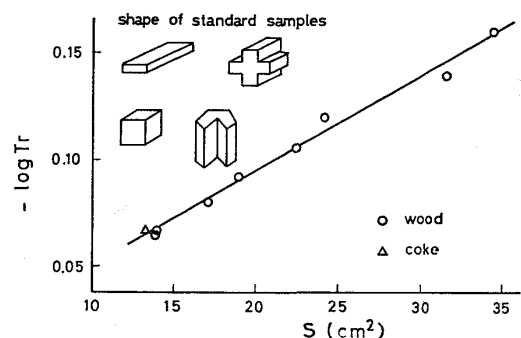


Fig. 1. One of calibration curves to measure external surface area of crushed coke by means of a photometer.
S: external surface area of standard samples, $-\log T_r$: concentration of methyl red in solvent.

Table 2. Experimental condition for gasification of slab samples of coke.

	Temperature (°C)	Partial pressure of CO ₂ , p_{CO_2} (atm)	Gas velocity v_{∞} (cm/sec)	Length of slab X_p (cm)	Porosity ϵ (—)
Metallurgical coke	900	1.0	72.1	3.1~3.5	0.586
	1 000	1.0	122~124	3.1~3.6	0.600
		0.75	109~111	3.0	0.558
	1 100	1.0	132~136	3.2~3.4	0.585
		0.75	118	2.9~3.0	0.552
	1 200	1.0	267	2.5~2.7	0.591
		0.1	135	3.0~3.2	0.524
	1 300	0.043	193	2.9~3.2	0.558
		0.043	604~607	2.9~3.2	0.578
Formed cokes	900	1.0	70.0	2.9~3.2	0.361
	1 000	1.0	124~128	3.2~3.5	0.335
		0.75	110~116	2.8~3.1	0.340
	1 100	1.0	136	2.3~3.1	0.351
		0.75	118	2.8~3.1	0.371
	1 200	1.0	267	2.7~2.8	0.366
		0.2	134	2.8~3.1	0.320
		0.1	135	2.9~3.1	0.320
	1 300	0.043	192	2.8~3.0	0.309
		0.043	583~603	2.9~3.1	0.356

Table 3. Experimental condition for gasification of crushed coke.

Temperature (°C)	Gas flow rate (Nl/min)	Gas velocity (cm/sec)
950	10	35.2
1 000	20	73.2
1 100	20	79.0
1 200	20	84.7

用いて求めた。

2.2 ガス化実験

2.2.1 平板試料

前報¹⁾で示した試料の厚さのガス化速度におよぼす影響に関するデータを用いる。すなわち、約 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 、厚さは、や金用コークス (m) の場合、 $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}$ 、成型コークス (f) の場合、 $0.05 \sim 0.35 \text{ cm}$ の平板試料に関して、 CO_2 単味ガスの場合、 $900 \sim 1\,200^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスの場合、 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = 0.045 \sim 3.0$ 、温度 $1\,000 \sim 1\,300^\circ\text{C}$ におけるガス化速度のデータを用いる。実験条件を Table 2 に示した。

2.2.2 破碎試料

高炉装入用寸法の m-コークスおよび f-コークスブリケットを、ジョークラッシャーあるいはコーンクラッシャーにて破碎した試料を、前報⁹⁾と同じガス化装置を用いて、 CO_2 単味ガスによりガス化した。実験条件を Table 3 に示した。

3. 実験結果

3.1 塊コークスの粒度

あらかじめふるいにより分級した試料についての $L_{ir} = V_p/S_p$ と、球相当として算出した $L_{sp} = R_{sp}/3$ を、Fig. 2, 3 に示した。ここで、

$$R_{sp} = (3W_p/4\pi\rho_a)^{1/3} \dots \dots \dots (1)$$

である。 W_p が小さくなるほど、 L_{ir} と L_{sp} との差は著しく、すなわち、球形度は低下する。

3.2 ガス化速度

いわゆる閉気孔は、反応には無関係なので、閉気孔の占める割合が大きい場合、反応率が比較的小さいときには、全気孔率は反応に関してあまり意味をもたないと考えられる。ベックマン型密度測定器による気孔率は、閉気孔のみに関するものであるから、真密度と JIS 法により求めた見かけ密度 (Table 1) とから求めた気孔率との差は、閉気孔率を与える。破碎コークスの閉気孔率を Fig. 4 に示したが、m, f-コークスとも、閉気孔率は極めて小さく、気孔はほとんど開気孔とみなせる。

平板試料のガス化速度と $L_p = V_p/S_p$ との関係を Fig.

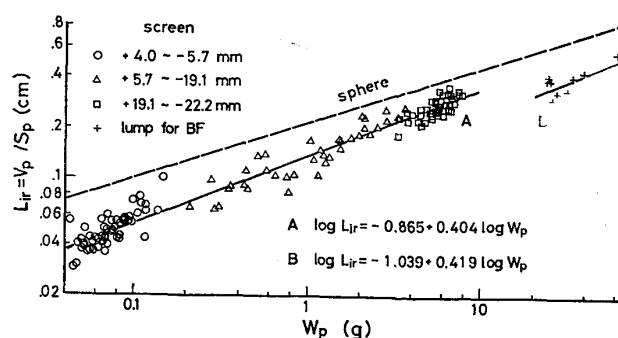


Fig. 2. Size of crushed particles of conventional metallurgical coke.

W_p : mass of a particle

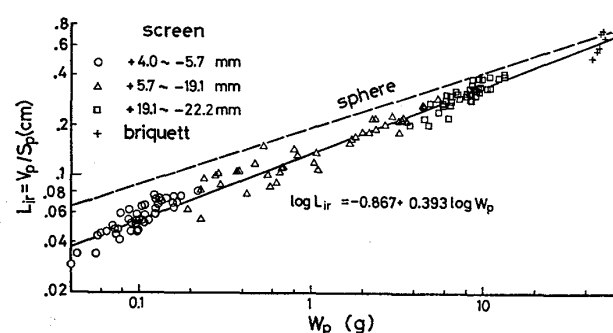


Fig. 3. Size of formed coke briquetts and crushed particles of them.

W_p : mass of a particle

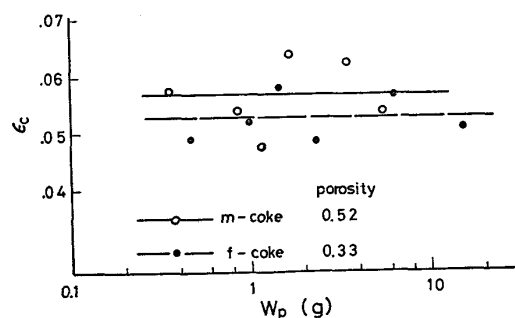


Fig. 4. Void fraction with closed pores, ϵ_c .

W_p : mass of a particle

5, 6 に示したが、試料は非常に薄いので、 L_p は厚さの $1/2$ にほぼ等しい。ただし、 V_p , S_p は幾何形状から得た。

Fig. 7 に破碎試料の反応率の経時変化の一例を示したが、 $3 \sim 5\%$ 以上、約 30% 以下では、時間に対して直線的に増大した。平板の場合と同様、この範囲で、ガス化速度を

$$R_m = (dW_{pt}/dt)/(12W_{p0}) \dots \dots \dots (2)$$

と定義した。ここで、 W_{p0} , W_{pt} はそれぞれ時間 $t=0$, t における試料の質量である。

R_m の球相当粒度 L_{sp} に対する依存性を Fig. 8 に示

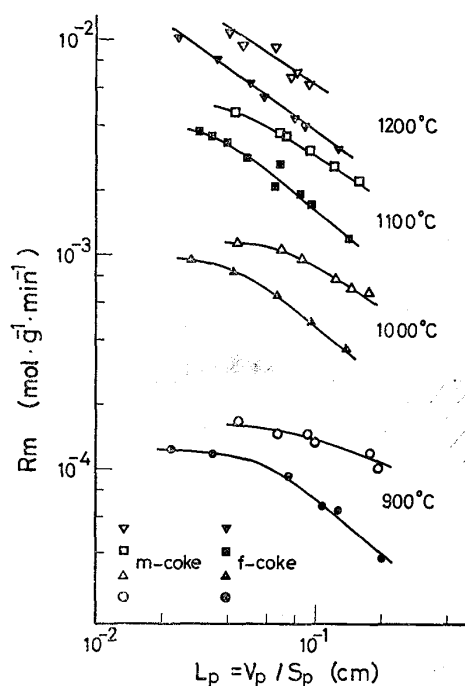


Fig. 5. Size effect on gasification rate of slab samples.
 $P = p_{\text{CO}_2} = 1.0 \text{ atm}$

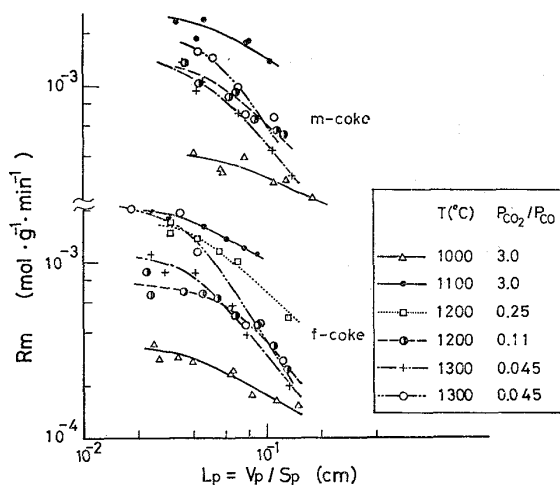


Fig. 6. Size effect on gasification rate of slab samples.

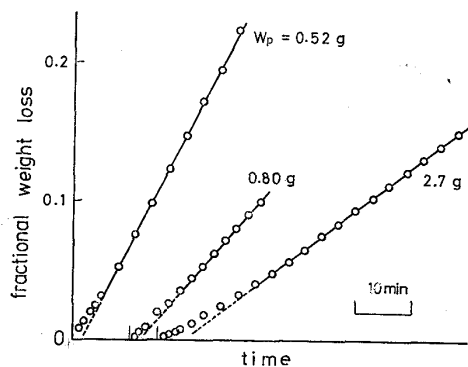


Fig. 7. Behavior of gasification of granular samples. 1000°C , $P = p_{\text{CO}_2} = 1.0 \text{ atm}$

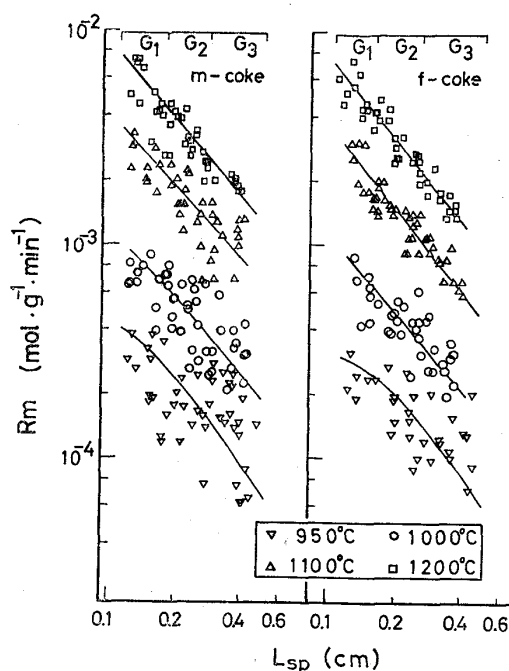


Fig. 8. Size effect on gasification of granular samples. L_{sp} : sphere equivalent size $= (3W_p / 4\pi\rho_a)^{1/3} / 3$, $P = p_{\text{CO}_2} = 1.0 \text{ atm}$ (cf. Table 5 for the size ranges G_1 , G_2 and G_3 .)

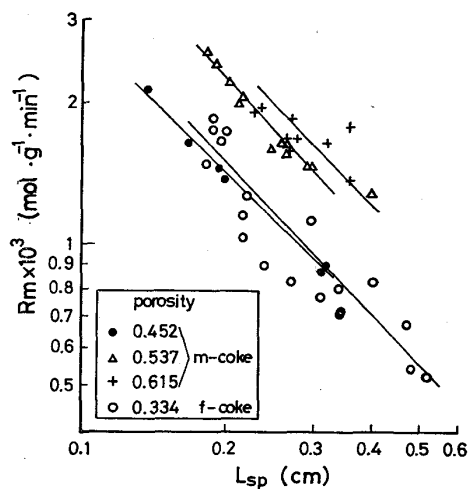


Fig. 9. Size effect on gasification rate of cubic samples. L_{sp} : sphere equivalent size, $P = p_{\text{CO}_2} = 1.0 \text{ atm}$, 1100°C

した。f-コークスの破碎試料の場合、ブリケットの表面を含む試料と含まない内部の試料との差は認められなかった。測定値は低温ほど、ばらつきが著しく、粒度依存性は曲線的であるのに対して、高温では、ばらつきは比較的少なく、粒度依存性は直線的である。 dW_{pt}/dt が一定の領域においても、実際には、反応による構造変化のため、反応帯での化学反応速度、ガスの拡散速度などは、時間とともに変化していると考えられる⁷⁾¹¹⁾。また低温、換言すれば、化学反応が遅いほど、反応帯は試料

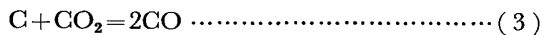
の中心方向に拡大すると考えられる²⁾¹²⁾¹³⁾。したがって低温ほど測定値のばらつきが著しいことは、 dW_{pt}/dt の定常値を規定する気孔構造の変化特性が、反応帯が広いほど、試料間で著しく異なることを意味しよう。

各々の破碎試料の見かけ密度は不明なので、幾何形状から見かけ密度を算出した立方体試料の場合を Fig. 8 に示したが、気孔率の影響が認められる。

4. ガス化速度の解析

ガス化の見かけの定常状態に対する解析は、境膜抵抗を考慮しない場合について、Tienら²⁾により行われている。1100°C以上の温度では、境膜抵抗は無視し得ないので⁹⁾、ここでは境膜抵抗をも考慮して解析する。

ガス化反応は



により進行する。 dW_{pt}/dt が定常の領域で、i) 化学反応速度、 CO_2 の拡散速度も定常、ii) CO_2 の細孔内拡散は分子拡散⁷⁾で CO_2 の細孔内有効拡散係数は粒子内で一様、iii) 粒内は等温、と考える。このような化学反応速度および拡散速度を定常とする定常モデルによれば希釈ガスを用いない場合、コークス粒内における CO_2 の流束は

$$N_{CO_2} = -(PD_e/R_g T) \nabla y + y(N_{CO_2} + N_{CO}) \quad (4)$$

ここで、 D_e 、 y はそれぞれ CO_2 の有効拡散係数、モル分率である。反応(3)の化学量論関係

$$-2N_{CO_2} = N_{CO} \quad (5)$$

を用いると、式(4)より

$$N_{CO_2} = -(PD_e/R_g T) (\nabla y) / (1+y) \quad (6)$$

さらに、定常状態においては

$$\nabla N_{CO_2} = -R_g^\circ \quad (7)$$

であるが、化学反応速度を、 R_g° [mol/cm³/sec]より、 R_m° [mol/g/min]に変換すると、式(7)は

$$\nabla N_{CO_2} = -(\rho_a/60) R_m^\circ \quad (8)$$

ここで、 ρ_a はコークスの見かけ密度である。式(6)、(8)より

$$(\nabla^2 y) / (1+y) + \nabla y \cdot \nabla (1+y)^{-1} = (\rho_a R_g T / 60 PD_e) R_m^\circ \quad (9)$$

を得る。ガス化の化学反応速度 R_m° は、GADSBY¹⁴⁾、ERGUN¹⁵⁾あるいは TURKDOGAN-VINTERS¹⁶⁾ (T-V) の速度式によれば

$$R_m^\circ = k_1(y-a) / [b/P + k_2(1-y) + k_3y] \quad (10)$$

と表わされるが、粒内に関しては、式(9)、(10)より、無次元式(11)を得る。

$$d^2y/dx^2 - (dy/dx)^2 + (n/x)(dy/dx) = \phi^2 f(y) \quad (11)$$

ここで、

$$\phi = R(k/D_e)^{1/2} \quad (12)$$

$$k = R_g T \rho_a k_m / (60 P) \quad (13)$$

$$f(y) = (1+y)(y-a) / [c\{b/P + k_2(1-y) + k_3y\}] \quad (14)$$

$$x = r/R \quad (15)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gadsby 式: } a=0, b=1, c=P, \\ \text{Ergun 式: } a=0, b=0, c=1, \\ \text{T-V 式: } a=y_e, b=1, c=P, \end{array} \right\} k_m = \begin{cases} Pk_1 \\ k_1 \\ Pk_1 \end{cases} \quad (16)$$

$$\text{平板: } n=0, \text{ 球: } n=2$$

$$R: n=0 \text{ のとき, 厚さの } 1/2, n=2 \text{ のとき半径.}$$

試料の中心、すなわち、 $x=0$ における境界条件は、

$$dy/dx = 0 \quad (17)$$

試料表面、すなわち、 $x=1$ における境界条件は、平板、球形試料の場合、つぎのようになる。

i) 平板試料の場合

ガスが試料正面に平行に流れる場合、無次元物質移動係数 k_f を

$$k_f = k_f' / (kX_p) \quad (18)$$

と定義し

$$\varphi_p = X_p(k/D)^{1/2} \quad (19)$$

とくと、POHLHAUSEN¹⁷⁾の式

$$k_f' X_p / D = 0.666 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (20)$$

より

$$k_f = 0.666 Re^{1/2} Sc^{1/3} / \varphi_p^2 \quad (21)$$

を得る。ここで、 k_f' は物質移動係数、 X_p は試料のガス流方向の長さ、 D は CO_2 - CO 相互拡散係数、

$$Re = v_\infty X_p / \nu \quad (22)$$

$$Sc = \nu / D \quad (23)$$

v_∞ はガス主流の線速度、 ν はガスの動粘性係数、である。

一方厚さが δ の境膜における CO_2 の流束は

$$N_{CO_2} = -(PD/R_g TR) (dy/dx) / (1+y) \quad (24)$$

と表わされるが、式(24)を、($x=1, y=y_s$)から($x=1+\delta/R, y=y_\infty$)まで積分すると、

$$k_f' = D/\delta \quad (25)$$

であるから、

$$\ln[(1+y_\infty)/(1+y_s)] = -N_{CO_2} R_g T / (Pk_f') \quad (26)$$

を得る。他方式(6)より

$$N_{CO_2} = N_{CO_2,s} = -(PD_e/R_g T) (dy/dx)_s / [(1+y_s)R] \quad (27)$$

したがって、 $x=1$ における境界条件は、式(26)と(27)より

$$\ln[(1+y_\infty)/(1+y_s)] = R(dy/dx)_s / [\phi^2 k_f X_p (1+y_s)] \quad (28)$$

である。ここで、 $y_s, (dy/dx)_s$ はそれぞれ $x=1$ におけ

る CO_2 のモル分率および y の導関数である。

ii) 球形試料の場合

$$k_f = k_f' / (kR) \dots\dots\dots (29)$$

と定義し

$$\varphi_s = \sqrt{2} R (k/D)^{1/2} \dots\dots\dots (30)$$

とおくと, RANZ-MARSHALL の式¹⁸⁾

$$2Rk_f'/D = 2.0 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} \dots\dots\dots (31)$$

より

$$k_f = (2.0 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}) \varphi_s^2 \dots\dots\dots (32)$$

を得る. ここで

$$Re = 2Rv_{\infty}/\nu \dots\dots\dots (33)$$

$\delta \ll R$ と考えられるので, $x=1$ における境界条件は, 平板試料の場合と同様にして

$$\ln[(1+y_{\infty})/(1+y_s)] = (dy/dx)_s / [\phi^2 k_f (1+y_s)] \dots\dots\dots (34)$$

である.

総括反応速度 R_m は, 式(27)を考慮すると

$$\begin{aligned} R_m &= -60N_{\text{CO}_2,s} (S_p/W_{p0}) \\ &= 60(n+1)PD_e(dy/dx)_s / [R_g T \rho_a R^2 (1+y_s)] \dots\dots\dots (35) \end{aligned}$$

したがって, ガス主流のモル分率 y_{∞} を基準にした有効係数 η_{∞} は

$$\eta_{\infty} \equiv R_m / R_m^{\circ} (y_{\infty}) = (n+1) (dy/dx)_s (1+y_{\infty}) / [\phi^2 (1+y_s) f(y_{\infty})] \dots\dots\dots (36)$$

により与えられる.

ガス化の化学反応速度を与えれば, η_{∞} は温度, ガス本体の CO_2 濃度 y_{∞} , 無次元物質移動係数 k_f および Thiele modulus ϕ に依存するが, 前3者は実験条件より与えられ, また ϕ については, D_e のみが未知である. 反応速度の測定値 $R_{m(m)}$ より

$$\eta_{\infty(m)} = R_{m(m)} / R_m^{\circ} (y_{\infty}) \dots\dots\dots (37)$$

が得られるが, 分散

$$S = \sum_N [w(\eta_{\infty} - \eta_{\infty(m)})]^2 \dots\dots\dots (38)$$

が最小になるよう D_e を決定した. ここで N はデータ数で, 重み w は便宜上, $1/\eta_{\infty(m)}$ とした.

5. CO_2 の有効拡散係数

ガス化の化学反応速度式として, 前報⁹⁾で示した ERGUN あるいは TURKDOGAN-VINTERS 式を用いても, D_e

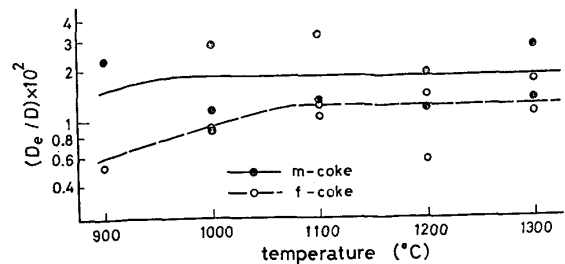


Fig. 10. Temperature dependence of diffusibility, (D_e/D) of CO_2 for slab samples.

の値に有意の差は認められなかった. TURKDOGAN-VINTERS 式のパラメータは m -コークスに関しては

$$k_1 = \exp [17.890 - 61.695 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (39)$$

$$k_2 = \exp [-7.737 + 24.153 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (40)$$

f -コークスに関しては

$$k_1 = \exp [19.917 - 66.625 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (41)$$

$$k_2 = \exp [-5.022 + 19.093 \times 10^3 / R_g T] \dots\dots\dots (42)$$

である.

5.1 平板試料の場合

Fig. 5, 6 に示した各測定シリーズごとに求めた拡散率 D_e/D を Fig. 10 に示した. CO_2 -CO 相互拡散係数 D は, $T^{1.75}$ の温度依存性をもつ Fuller-Schettler-Giddings (FSG) 式¹⁹⁾より求めたが, その値を Table 4 に示した. m -コークスの場合ばらつきが著しいのは, 素材の物性の不均一によると考えられるが, 少なくとも 1000°C 以上の温度において拡散率の温度依存性が認められず, ほぼ 1.8×10^{-2} である. f -コークスの場合, 1000°C 以上の温度では, 温度依存性は認められず, ほぼ 1.2×10^{-2} である. m -コークスの D_e の方が大きいのは, 気孔率の違いによる.

TURKDOGAN ら⁷⁾はカニスターを用いて, 気孔率 $\epsilon = 0.62$ のや金用コークスの $500 \sim 600^\circ\text{C}$ における CO_2 の拡散率として, 2.7×10^{-2} を得ており, また TIEN ら²⁾はガス化を伴う場合 (900°C 以上), 球形試料に関して, 2×10^{-2} としている. 同一コークスではないので, 直接比較はできないが, 本研究の m -コークスに関する 1.8×10^{-2} に極めて近い. 本試料の場合, 伝熱抵抗の影響は無視し得ると考えられるので⁹⁾, 得られた値はガス化を伴うコークス中での CO_2 の拡散を特徴づける拡散パラメータと考えられる.

Table 4. Values of diffusion coefficient of CO_2 -CO, D by Fuller-Schettler-Giddings¹⁹⁾.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	D (cm^2/sec)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	D (cm^2/sec)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	D (cm^2/sec)
900	1.81	950	1.95	1000	2.08
1100	2.38	1200	2.69	1300	3.02

Table 5. Classification of particle size to evaluate the effective diffusion coefficient of CO_2 . W_p : mass of a particle, L_{sp} : sphere equivalent size.

Class	Metallurgical coke		Formed cokes	
	W_p (g)	L_{sp} (cm)	W_p (g)	L_{sp} (cm)
G_1	0.2~0.6	0.11~0.18	0.2~0.6	0.1~0.16
G_2	0.6~2.6	0.18~0.28	0.6~2.6	0.16~0.26
G_3	2.6~10	0.28~0.5	2.6~15	0.26~0.5

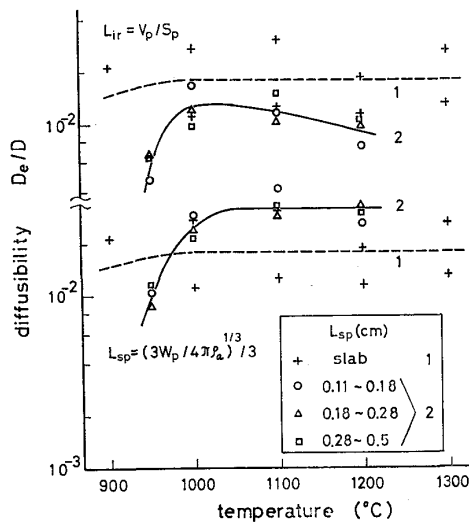


Fig. 11. Temperature dependence of diffusibility of CO_2 for granular samples of metallurgical coke.

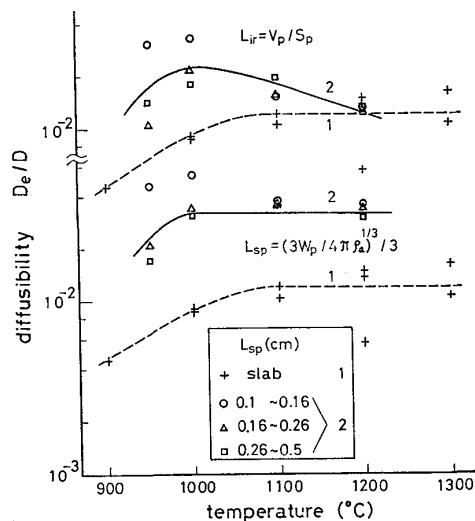


Fig. 12. Temperature dependence of diffusibility of CO_2 for granular samples of formed cokes.

5.2 破碎試料

各温度の測定シリーズに関して、粒度範囲をTable 5に示したように3分割し、そのグループ G_1 , G_2 , G_3 と

とに D_e を評価した。なお評価に際しては、いずれの粒度評価法の場合も、球座標 ($n=2$) を用いた。

m , f -コークスに関する拡散率の温度依存性を Fig. 11, 12 に示した。粒度として、 L_{ir} を用いた場合 ($R=3L_{ir}$)、つぎの特徴が挙げられる。1) ばらつきが比較的大きく、 m と f -コークスの大小関係が平板の場合と逆である。2) 約 1000°C に最大値をもつ温度依存性を示す。つぎに粒度として、球相当とする L_{sp} を用いた場合 ($R=3L_{sp}$)、拡散率は L_{ir} の場合の $2\sim3$ 倍になるが、つぎの特徴をもつ。1) ばらつきは比較的小さく、拡散率は平板の場合の $1.5\sim2$ 倍である、2) 約 1000°C 以上の温度においては、拡散率の温度依存性は非常に弱く、両コークスとも拡散率はほぼ 3.2×10^{-2} である。上記2通りの粒度評価法による拡散率に共通することは、1) 粒度範囲 $G_1\sim G_3$ に有意の差が認められないこと、2) 1000°C 以下で温度依存性をもつこと、および 3) 平板試料の拡散率とは必ずしも一致しないことである。

粒度として、球相当粒度および (V_p/S_p) を用いた場合をそれぞれ脚号 sp , ir で示し、式(12)を用いると

$$D_{e(sp)}/D_{e(ir)} = (R_{sp}/R_{ir})^2 (\phi_{ir}/\phi_{sp})^2 \dots \dots \dots (43)$$

を得る。したがって、($D_{e(sp)}/D_{e(ir)}$) は粒度のみでなく ϕ にも影響される。 (ϕ_{ir}/ϕ_{sp}) の温度依存性を吟味するため、一例として、 $W_p=5.5\text{g}$ の m -コークスの場合を考える。この場合、 $R_{sp}/R_{ir}=1.37$ 、 1000°C 以上の温度では、 $k_{f(sp)}/k_{f(ir)}=0.60$ である。式(34)で明らかにように、 CO_2 の表面濃度 y_s は k_f のみでなく、 ϕ にも関係する。境界条件(17)と(34)の下で、式(11)より得られた ϕ に対する $y_s(ir)$ と比 ($y_s(sp)/y_s(ir)$) の関係を Fig. 13 に示した。測定より得た $W_p=5.5\text{g}$ の粒子の平均ガス化速度 (Fig. 8) を用いて、式(37)より $\eta_{\infty(m)}$ を算出し、式(36)で $\eta_{\infty}=\eta_{\infty(m)}$ としたとき満足すべき ϕ の

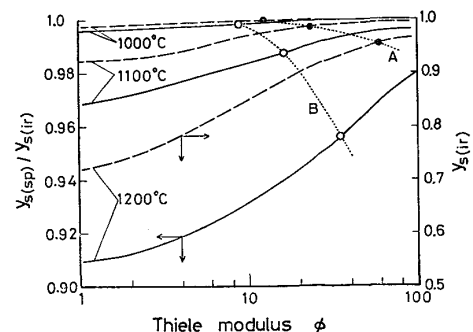


Fig. 13. Variance of Thiele modulus with size estimations. Points ● and ○ give the values of Thiele modulus for the size L_{ir} and L_{sp} respectively. y_s : mole fraction of CO_2 at external surface of a sample, $W_p=5.5\text{g}$

値を, $R=R_{ir}$, $R=R_{sp}$ の場合それぞれ●, ○で示した. 点線はこれらの点を結んだもので, 点線AおよびBは温度をパラメータとし, それぞれ $y_{s(ir)}$ 対 ϕ_{ir} および $y_{s(sp)}/y_{s(ir)}$ 対 ϕ_{sp} の関係を示す. 曲線Bの推移から, 温度の上昇とともに, $(y_{s(sp)}/y_{s(ir)})$ が急速に低下する. すなわち, 粒度 R_{sp} の方が境界抵抗を大きく評価することがわかる. $(\phi_{ir}/\phi_{sp})^2$ の値は, 1 000, 1 100, 1 200 °C で, それぞれ 1.93, 2.16, 2.94 と 1 100 °C 以上の温度における増大が著しい. したがって, (R_{sp}/R_{ir}) は温度に無関係であるが, $(\phi_{ir}/\phi_{sp})^2$ の温度依存性のため式(43)より拡散率の温度依存性が粒度評価法により変化することは十分可能である.

このように, D_e は粒度評価法の違いにより, 見かけ上その値のみでなく, 温度依存性の特徴も変わるので, 粒度評価法の選択は重要である.

破碎試料の場合, 総括反応速度から定常モデルを用いて算出した D_e は, 粒度評価法に依存するパラメータで平板試料の場合のように, コークス中での CO_2 の拡散を必ずしも特徴づけるものではない. したがって, 上記いずれの粒度を用いてもよいが, ソルーションロス反応が顕著になる 1 000 °C 以上の温度では, 拡散率がほぼ一定となる評価法, すなわち球相当粒度の方が実用上好都合である.

TURKDOGAN ら⁷⁾によれば, CO_2 のコークス細孔内拡散は主として分子拡散であるが, この場合には, 拡散率は温度に依存しないはずである. m-コークスの破碎試料の場合とくに, 1 000 °C 以下における拡散率の温度依

存性が著しい (Fig. 11) が, 温度依存性の原因については明らかにできなかった.

5.3 D_e の気孔率依存性

TURKDOGAN ら⁷⁾は, 650 °C において CO_2 によりガス化して, 気孔率を変化させた試料の D_e は, 極めて強い気孔率依存性をもつことを明らかにした. したがってガス化の進行とともに, D_e は初期値から急激に増大するはずであるが, 定常モデルを用いる場合, ガス化速度は見かけ上, 初期気孔率に対する D_e に依存する²⁾.

m, f-コークスの初期気孔率に対する拡散率の関係を Fig. 14 に示した. m-コークスの場合, 気孔率依存性がかかなり強いことが, 平板および立方体試料の拡散率の挙動から明らかであるが, f-コークスの場合, 依存性はほとんどないようである. 平板, 破碎試料ともに, 全体としては, 気孔率依存性は, 気孔率 $\epsilon < 0.5$ では弱く, $\epsilon > 0.5$ において強くなると思われる.

6. 結 言

1) 冶金用および成型コークスのソリューションロス反応の反応速度一定の領域 (反応率 30% 以下) における CO_2 のコークス細孔内有効拡散係数を評価した.

2) 平板試料から得た CO_2 の拡散率は, 1 000 °C 以上の温度においては, 冶金用および成型コークスに関して, それぞれ 1.8×10^{-2} , 1.2×10^{-2} であつた.

3) 破碎試料の場合, 粒度評価法として, 球相当および形状不規則性考慮の2方法をとつて, 有効拡散係数を評価した.

4) 粒度評価法の違いにより, 有効拡散係数は, 見かけ上の値だけでなく, 温度依存性の特徴も変わる.

5) 球相当粒度を用いた場合, 両コークスとも, 拡散率は約 1 000 °C 以上の温度においては, ほぼ一定, 3.2×10^{-2} であつた. したがって, 温度依存性を考慮しないで済むだけ, 球相当粒度の方が実用上好都合である.

6) コークスの場合, 拡散率の気孔率依存性は, $\epsilon < 0.5$ では弱く, $\epsilon > 0.5$ においては強い.

最後に, 冶金用コークスの御供試について新日本製鉄(株)釜石製鉄所に対し, また高炉用成型コークスの御供試について住友金属工業(株)に対し謝意を表します.

記 号

a : パラメータ, [—]

b : パラメータ, [—]

c : パラメータ, [atm]

D : CO_2 -CO 相互拡散係数, [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$]

D_e : CO_2 コークス細孔内有効拡散係数, [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$]

$f(y)$, $f(y_\infty)$: CO_2 濃度が y , y_∞ のとき, 式 (14)

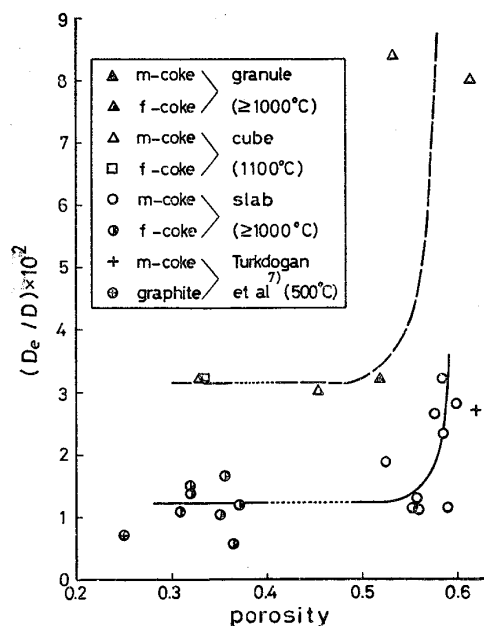


Fig. 14. Dependence of diffusibility of CO_2 on porosity of coke.

で定義される関数, $[-]$
 k : 式(13)で定義, $[\text{sec}^{-1}]$
 k_1 : 反応速度定数, $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}]$ または
 $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$
 k_2, k_3 : 吸着平衡定数, $[\text{atm}^{-1}]$
 k_f : 式(18)または(29)で定義, $[-]$
 k_f' : 境膜物質移動係数, $[\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}]$
 k_m : 式(16)で定義, $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$
 L_p : 平板試料の厚さ, $[\text{cm}]$
 $L_{ir}: V_p/S_p$, $[\text{cm}]$
 $L_{sp}: R_{sp}/3$, $[\text{cm}]$
 N : データ数, $[-]$
 $N_{\text{CO}}, N_{\text{CO}_2}$: CO, CO_2 の流束, $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}]$
 P : 全圧, $[\text{atm}]$
 p_i : 成分 i の分圧, $[\text{atm}]$
 R : 半径, $[\text{cm}]$
 Re : レイノルズ数, $[-]$
 R_g : 気体定数
 $R_m, R_{m(m)}$: コークスの総括ガス化速度,
 $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$
 R_m° : コークスのガス化化学反応速度,
 $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$
 $R_m^\circ(y_\infty)$: CO_2 濃度が y_∞ のときのガス化化学反応
速度, $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$
 R_v° : コークスのガス化化学反応速度, $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}]$
 $R_{ir}: 3L_{ir}$, $[\text{cm}]$
 R_{sp} : 球相当半径, $[\text{cm}]$
 r : 試料中心からの距離, $[\text{cm}]$
 S_c : シュミット数, $[-]$
 S_p : 試料の外表面積, $[\text{cm}^2]$
 T : 温度, $[\text{K}]$
 T_r : 光透過度, $[-]$
 t : 時間, $[\text{min}]$
 V_p : 試料の容積, $[\text{cm}^3]$
 v_∞ : ガス本体の流速, $[\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}]$
 W_p : 常温におけるコークス粒子1個の質量, $[\text{g}]$
 W_{p0}, W_{pt} : ガス化反応時間 $t=0$ および t におけるコ
ークス粒子1個の質量, $[\text{g}]$
 w : 重み, $[-]$
 X_p : 平板試料の長さ, $[\text{cm}]$
 x : 式(15)で定義, $[-]$
 y : CO_2 のモル分率, $[-]$
 y_e : CO_2 のBoudouard 平衡モル分率, $[-]$

δ : 境膜の厚さ, $[\text{cm}]$
 ϵ : 気孔率, $[-]$
 ϵ_c : 閉気孔の気孔率, $[-]$
 ρ_0, ρ_a : コークスの真および見かけ密度, $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$
 ν : ガスの動粘性係数, $[\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$
 ϕ : Thiele modulus, $[-]$
 φ_p, φ_s : 式(19), (30)で定義, $[-]$
 $\eta_\infty, \eta_{\infty(m)}$: 有効係数, $[-]$
脚号, s, ∞ : 試料表面, ガス本体; ir, sp : 形状不規
則粒度, 球相当粒度; (m) : 測定値

文 献

- 1) 田口整司, 岡部狭児: 川鉄技報, 2(1970), p. 358
- 2) R. H. TIEN and E. T. TURKDOGAN: Carbon, 8(1970), p. 607, 10(1972), p. 35
- 3) H. D. BEYER, U. PÜCKOFF, and K. H. ULRICH: Arch. Eisenhüttenw., 43(1973), p. 597
- 4) 近藤真一, 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, 60(1974), S 33
- 5) E. FÖRSTER, H. A. FRIEDRICH, P. J. LIEBISCH, and U. SCHIERLOCH: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p. 197
- 6) 鈴木吉哉, 張 東植, 本田紘一, 桑野芳一, 呉平男, 松崎幹康, 館 充: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2098
- 7) E. T. TURKDOGAN, R. G. OLSSON, and J. V. VINTERS: Carbon, 8(1970), p. 545
- 8) 若尾法昭: 化学工学, 32(1968), p. 652
- 9) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1081
- 10) R. ARIS: Chem. Eng. Sci., 6(1950), p. 262
- 11) K. HASHIMOTO and P. L. SILVESTON: AIChE, 19(1973), p. 259, p. 268
- 12) G. HEYNERT and J. WILLEMS: Stahl u. Eisen, 22(1959), p. 1545
- 13) 吉田邦夫, 国井大蔵: 化学工学協会, 第6回総合シンポジウム講演前刷集(1967), p. 136
- 14) J. GADSBY: Proc. Roy. Soc., A 193(1948), p. 357
- 15) S. ERGUN: J. Phys. Chem., 60(1956), p. 480
- 16) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Carbon, 8(1970), p. 39
- 17) J. R. WELTY, C. E. WICKS and R. E. WILSON: Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, (1969), p. 545 [John Wiley & Sons, Inc]
- 18) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progress, 48(1952), p. 141, p. 173
- 19) 化学工学協会編: 物性定数, 6(1968), p. 240 9(1971), p. 212 [丸善]