

UDC 662.749.2 : 546.32 : 541.127.1 : 546.264-31

論 文

コークスのブードワ反応速度におよぼすカリウムの影響*

小 林 三 郎**・大 森 康 男***

Influence of Potassium on the Rate of Boudouard Reaction of Coke

Saburo KOBAYASHI and Yasuo OMORI

Synopsis :

In order to reveal influence of potassium, taken up by coke particles from N_2 - $K_{(g)}$ gas mixture, on the overall rate of Boudouard reaction of coke, a mathematical model is developed. The three unknown parameters for the catalytic action of potassium, contained in this model, are fitted to the experimental data of the overall rate. The temperature dependences of these parameters show that the catalytic action lowers with raising temperature. Potassium reduces both the apparent activation energy and the frequency factor for the reaction; the former lowers considerably with increase in potassium content in the range less than 1 wt%.

The model is able to make estimation on extent of the reaction zone in the particles. The local concentration of the reaction on the outer shell of particle, due to the rate-enhancing effect of potassium, is considered to reduce the strength of carbon matrix in this portion. Although non-homogeneity of the concentration profiles of potassium and carbon dioxide within coke particles complicates quantitative relationship between the overall rate and amount of potassium taken up, a simple empirical expression representing the relation is obtained.

1. 結 言

発生炉あるいは高炉における炭材の酸化反応速度に対する関心から、コークスの反応性に対する灰分あるいは無機質添加物の触媒効果の研究は、古くより行われている。NEUMANN らによれば、BÄHR らによる酸化鉄 (1926)、MOORE らによるアルカリ (1931) の触媒作用の研究にさかのぼることができる¹⁾。さらに、NEUMANN らは K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 を中心とする種々の酸化物の効果を 600~1000°C の温度範囲にて測定し、 K_2O の効果が最強かつ比較的低温 (600~700°C) において他に比し顕著であることを見出した¹⁾。

高炉中コークスは、アルカリ循環の媒体の一つであるため、固有の反応性より高い値を有することは周知であるが^{2)~4)}、アルカリ循環領域が直接還元領域を含む場合には、コークスの反応性の増大は、ソリューションロス反応域の低温側への拡大、直接還元率の増大傾向あるいはコークス粒子内の反応域の変化などをもたらす得る。実際、板谷らは、高炉ガスの分析より、ソリューションロス反応が顕著になる温度がアルカリ循環の下限温度約

1000°C にほぼ一致し、かつソリューションロス反応の総括速度が添加物を加えない固有の反応速度の 6~9 倍に達することを見出した⁵⁾。また上記コークス粒子内反応域の変化は、反応域の粒子表層部への後退すなわち反応の表層部集中を意味するが、表層部強度の低下の要因となり得る。

最近、気相からカリウムを吸収したコークスに関する、平均吸収量と Boudouard 反応の総括速度との関係について、いくつかの報告が行われた⁶⁾⁷⁾。これらの研究は、従来しばしば採用されて来た浸漬法によらず、高炉内により近い条件下でカリウムを吸収させた点で貴重な知見をもたらしたが、データの解析においてカリウムの粒子内分布および化学反応に対する触媒作用を媒介していないため、上記関係の一般的法則性を知ることが困難である。他方、BEYER らは、浸漬法により水酸化カリウムを気孔内に析出させた種々のコークスの反応速度の増大は、各反応素過程の速度定数の頻度因子の増大にのみ起因するとしている⁸⁾。添加物を加えない場合、Langmuir-Hinshelwood 型の速度式に現れる各素過程の速度定数の温度依存性は、炭種間で同一であり、炭材を区別

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 11 月 5 日受付 (Received Nov. 5, 1979)

** 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)

する因子は頻度因子すなわち有効反応表面積であることを, ERGUN あるいは TURKDOGAN らの得た結果は示している⁹⁾¹⁰⁾. 一方, 添加物を加えた場合, 触媒作用は頻度因子および温度依存性, 双方の減少をもたらすとする研究が多い¹¹⁾. BEYER らの結果は, 添加物を加えたにもかかわらず, 前者の場合に類似の挙動を示す. 彼らの測定温度は 700~900°C と低く, かつ浸漬法を用いているので, 結果を高炉に適用し得るかどうか確かでない.

前報に, コークス粒度が大なるほど, カリウムの粒子内蓄積分布が表層部に偏ることを示したが, アルカリの諸影響の考察には, 平均的反応性の評価のみでは不十分と考えられる. 本報においては, カリウムの粒子内分布を考慮し, さらに Boudouard 反応に対する触媒作用を表す因子を導入し, 総括速度におよぼす触媒効果を考察する.

2. 実験および実験結果

前報に示したカリウムの吸収過程を経たコークス試料は, 炉外に取り出すことなく, 直ちに N_2 - CO_2 - CO 混合ガスにて酸化した. N_2 は 3 Nl/min, CO_2 - CO 混合ガスは 2 Nl/min 一定とした. 酸化過程の実験操作は前後に述べたとおりであるが, 反応管キャップに設けたのぞき窓より, 光高温計にて酸化中の試料の表面温度を測定した. 試料のカリウム吸収量 W_K , 反応ガス組成および反応時間を Table 1 に示す. 試料は組成④③②①のガスにより順次酸化した. とくに, 1100°C の場合, 試料からのカリウム放出が比較的早いので, 反応は短時間で完了した. 反応速度 R_M は

$$R_M = \Delta W / (W_{st} t) \dots\dots\dots (0)$$

により求めた. ここで, ΔW は試料の重量減少量(g), W_s は試料の初期質量(g), t は反応時間(s)である.

試料は 1~2 層または 1 個なので, 層高の影響はないと考えられる.

ガス④または③による最初の酸化, および引きつづきそれぞれ③②①による酸化後の④または②①④による酸化後の③による酸化, の各反応速度を Fig. 1 に比較した. 線分の両端で示されるこれらの速度はあまり異ならず, 1100°C の場合カリウムの放出による影響は無視し得る. カリウム吸収後直ちに ($0.61N_2$ - $0.39CO_2$) 混合ガスにて酸化した試料 (●■) およびガス組成一順 (④~①) 後, 同一組成ガスにて酸化した試料 (○□) の反応速度を Fig. 2 に比較したが, 両者のよい一致は, 反応速度が反応履歴または反応率によらない, すなわち各組成ガスによる反応速度は互いに独立であることを意味する. なお両シリーズのコークスは別試料であるが, 両者のよい一致は測定の再現性がよいことを示す. 酸化速度の測定は反応率約 30% 以下において行われたが, R_M の反応率に対する非依存性は, 各酸化過程の速度が, 添加物を加えない場合¹²⁾と同様, 定常であることを意味する.

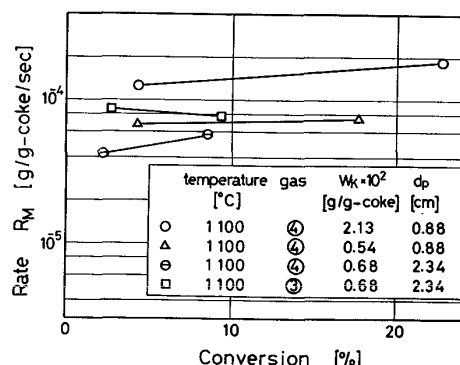


Fig. 1. Comparison of the rates of oxidation of coke at first (left points) and after one cycle of the sequent burns (right points).

Table 1. Experimental conditions for Boudouard reaction of coke.

Temperature [°C]	Size of coke Key d_p [cm]	Amount of potassium W_K [g/g-coke]	Gas composition $100p_{CO_2}/(p_{CO_2}+p_{CO})$ Key [-]	Reaction time [min]
900	④ 0.43	$4 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$	④ 13.0	10~15
	③ 0.88	$4 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2}$	③ 26.8	5~15
	② 2.3	$3 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$	② 50.5	4~10
	①		① 71.1	2~10
1000	④ 0.43	$3 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-2}$	④ 9.9	4~5
	③ 0.88	$2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$	③ 25.9	3~4
	②		② 50.0	2~3
	①	$2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$	① 73.1	2
1100	④ 0.43	$5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$	④ 10.0	2~5
	③ 0.86	$5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$	③ 24.5	2~4
	②		② 50.5	2~3
	① 2.34	$1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$	① 75.5	2

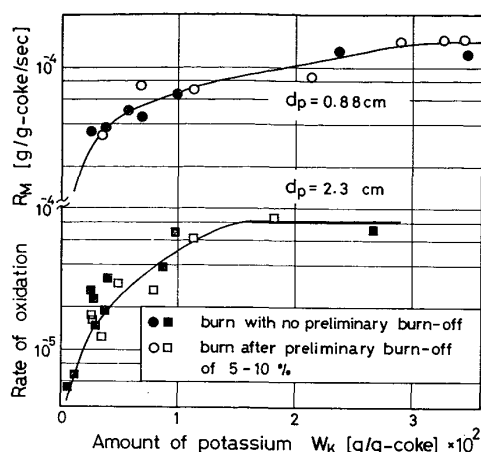


Fig. 2. Comparison of the rates of oxidation of coke with and without the preliminary burn-off by gases ④, ③, ② and ① after its potassium uptake. (900°C and 0.61 N_2 -0.39 CO_2 gas mixtures)

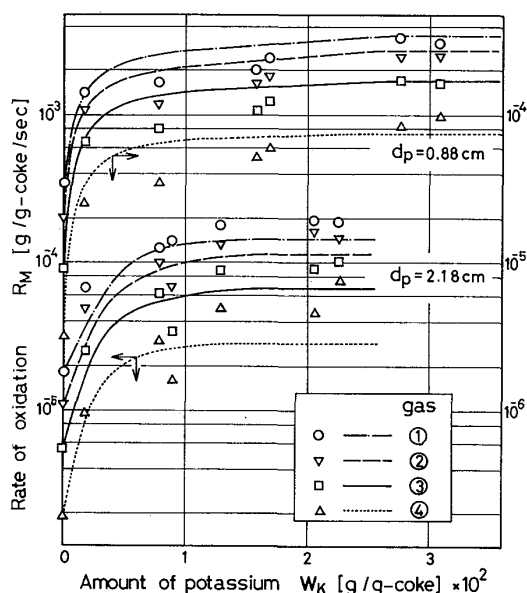


Fig. 3. Enhancement of rate of oxidation of coke by potassium uptake at 900°C. Points: experimental, curves: calculated.

Fig. 3~7 に、反応速度 R_M をカリウムの平均吸収量 W_K に対してプロットした。 $W_K=0$ に関する値 R_M ($W_K=0$) は計算値を用いたが、これと図の曲線については後述する。総括反応速度に対するカリウムの加速効果は、低温すなわち、 $R_M(W_K=0)$ が小なるほど著しいこと、および R_M が W_K に対して一定となる臨界値が W_K に存在することが明らかである。臨界値の存在は BEYER らの実験においても確認された⁸⁾。加速効果を表わす、 $R_M(W_K=0)$ 基準の速度比 Ψ を、 $d_p=2.18\sim 2.34$ cm の場合について Fig. 8 に示す。 Ψ - W_K 関係は、900°C の場合測定範囲内でなお直線であるが、他は直線性から

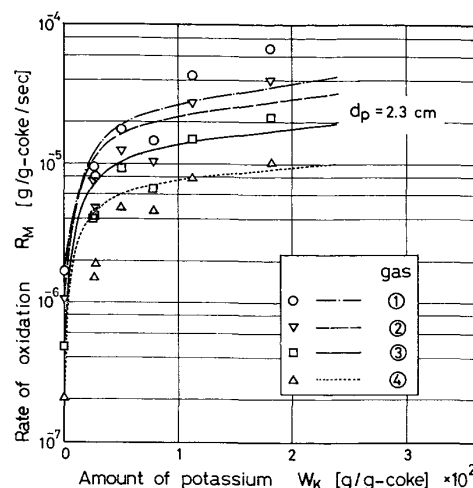


Fig. 4. Enhancement of rate of oxidation of coke by potassium uptake at 900°C. Points: experimental, curves: calculated.

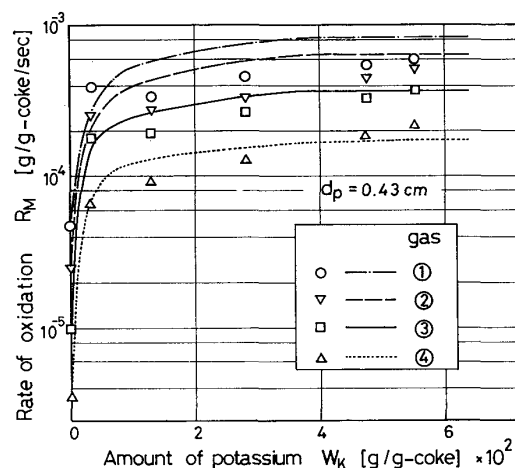


Fig. 5. Enhancement of rate of oxidation of coke by potassium uptake at 1000°C. Points: experimental, curves: calculated.

偏倚する。この傾向は、粒度小、高温あるいは CO_2 分圧 p_{CO_2} 大なるほど、すなわち固有の速度 $R_M(W_K=0)$ が大なるほど、強い。図示していないが、 $d_p=0.43$, 0.88 cm 場合には直線関係はほとんど認められない。微量の W_K に対して著しく、 W_K の増大とともに緩慢となり、ついに臨界値以上で零となるのが、コークス粒子の Ψ の W_K に対する増大の一般的挙動であつて、直線関係はむしろ限られた条件下の場合である。他方、羽田野らは約 200 g のコークス充填層に関し、 Ψ - W_K 関係を直線としてデータを処理しているが⁷⁾、層高に関するカリウム蓄積分布あるいは酸化速度分布については明らかでないで、この関係が層高に無関係な一般的特性かどうか明確でない。

Fig. 9 に $d_p=0.43$ cm の場合の試料表面温度を示

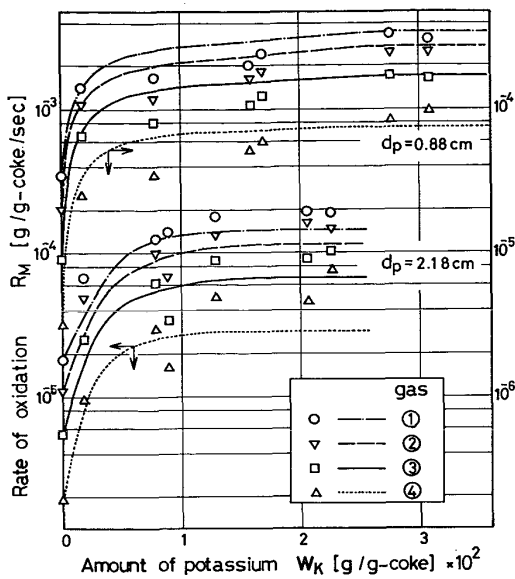


Fig. 6. Enhancement of rate of oxidation of coke by potassium uptake at 1000°C. Points : experimental, curves : calculated.

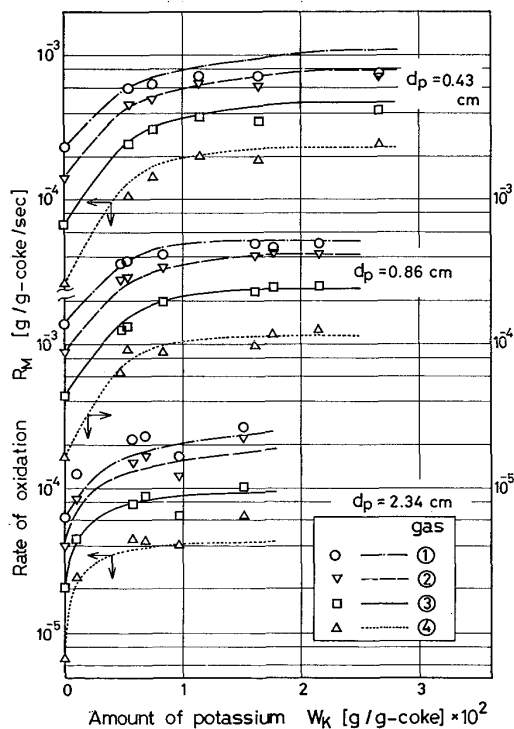


Fig. 7. Enhancement of rate of oxidation of coke by potassium uptake at 1100°C. Points : experimental, curves : calculated.

す。 R_M - W_K 関係において、反応速度はいずれの場合もほぼ最大値に達している。Boudouard 反応の吸熱による温度低下は、ガス組成④の場合、初期温度 900°C において最大 20°C、1000 および 1100°C において 30°C に達する。温度低下は $d_p=0.43$ cm の場合最も顕著に現れるが、総括速度がより小さい他の粒度の場合これほ

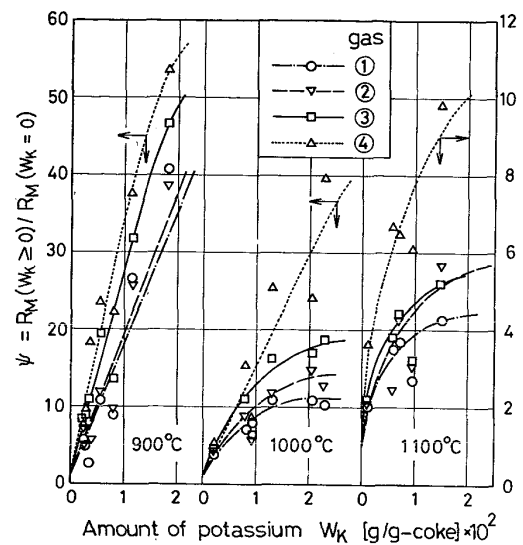


Fig. 8. Dependence of overall rate ratio, Ψ on amount of potassium taken up, W_K . $R_M(W_K > 0)$: experimental, $R_M(W_K = 0)$: calculated.

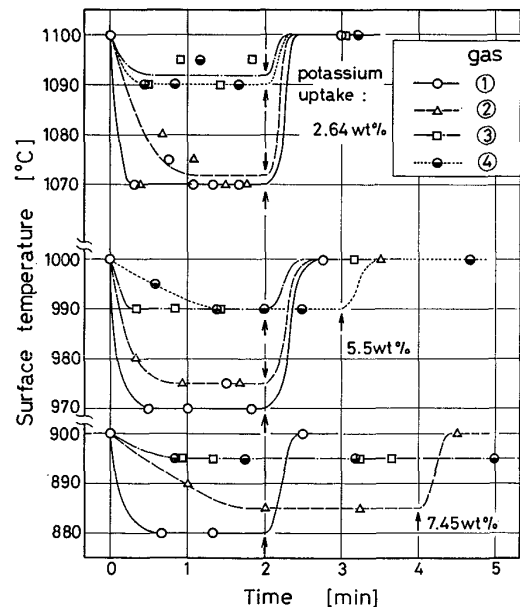


Fig. 9. Change of surface temperature of the coke samples of $d_p=0.43$ cm. Arrow stands for the end of reaction.

どではない。 $W_K=0$ の場合、 $d_p=0.43$ cm、ガス組成① に関しては最大 10°C の温度低下が認められた。

3. 総括反応速度の解析

CO_2 - CO 2 元系混合ガスによる定常状態における総括速度の解析を¹²⁾ N_2 - CO_2 - CO 3 元系の場合に拡張する。以下の仮定をおく：

1) 酸化の化学反応速度およびガスの粒子内有効拡散係数は反応過程において一定である。

- 2) ガスの細孔内拡散は分子拡散による,
- 3) コークス粒子の寸法は反応中不変である,
- 4) 窒素は化学的に不活性で, 他のガスのコークス気孔表面への吸着に影響しない,
- 5) 粒子内は等温, 等圧である, および
- 6) 以上の仮定はカリウム吸収量に無関係に成立するとともに, ガスの有効拡散係数はカリウム吸収により変化しない.

近藤らはコークスに吸収されたカリウムは膨潤性の層間化合物を形成するため気孔率が若干低下することを示した¹³⁾. 本研究に使用したと同種類のコークスの CO_2 有効拡散係数の気孔率依存性は, 使用コークスの平均気孔率以下においては極めて小さいので¹²⁾, 仮定6) の後者に関しては問題ないと考えられる. 仮定5) は, Fig. 9に示したように最大 30°C の温度低下が生ずるので, 誤差の原因となるかも知れない. しかし, モデルの完全性の追求は, 複雑さと計算時間の増大により, カリウムの触媒作用の解明に得策でない.

3.1 カリウムの触媒作用

非触媒 Boudouard 反応速度に関する TURKDOGAN-VINTERS の式¹⁰⁾を $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-CO}$ 3 元系に拡張すると

$$R_M^0 = k_1 (\gamma_{\text{CO}_2} - \gamma_{\text{CO}_2,e}) / \{1/P + k_2(1 - \gamma_{\text{CO}_2} - \gamma_{\text{N}_2})\} \quad (2)$$

を得る. ここで, R_M^0 はコークス単位質量当たりの炭素のガス化速度 (g-C/g-coke/s), k_1 は反応速度定数 ($\text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), k_2 は CO の吸着に関する熱力学的パラメータ (atm^{-1}), γ_{CO_2} および $\gamma_{\text{CO}_2,e}$ はそれぞれ CO_2 のモル分率および Boudouard 反応の平衡濃度, P は全圧 (atm) である. 本研究に用いたコークスに関しては

$$k_1 = 1.18 \times 10^7 \exp(-2.582 \times 10^5 / R_g T) \quad (3)$$

$$k_2 = 4.36 \times 10^{-4} \exp(1.011 \times 10^5 / R_g T) \quad (4)$$

である¹⁴⁾. ただし気体定数 R_g は $8.317 (\text{J/g-mol/K})$, T は温度 (K) である.

触媒作用は, k_1 および k_2 双方に影響し得るが¹⁵⁾¹⁶⁾, CO の吸着に関する k_2 について検討の必要がある. k_2 の値を Table 2 に示した. 後述するように, 粒子内においては窒素の分率 $\gamma_{\text{N}_2} = 0.5 \sim 0.6$, 他方 $\gamma_{\text{CO}_2} = \gamma_{\text{CO}_2,e}$

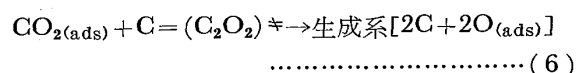
Table 2. Value of denominator in Eq. (2) under atmospheric pressure.

Temperature [$^\circ\text{C}$]	k_2 [atm^{-1}]	$1/P + k_2(1 - \gamma_{\text{CO}_2} - \gamma_{\text{N}_2})$ [atm^{-1}]
900	13.82	2.38~7.91
1 000	6.12	1.61~4.06
1 000	3.05	1.31~2.53

~ 0.3 (ガス組成①) である. したがって, 式(2)の分母中の $(1 - \gamma_{\text{CO}_2} - \gamma_{\text{N}_2})$ は $0.1 \sim 0.5$ である. 第3欄は $P = 1 \text{ atm}$ の場合の式(2)の分母の値を示す. k_2 に対する触媒作用をいかに考慮しても, 分母は1と第3欄の値の間にあり, Fig. 3~7 に示した反応の著しい加速に対してはあまり寄与し得ない. そこで, しばしば行われるように¹⁵⁾¹⁶⁾, k_1 に対してのみカリウムの影響を考慮する. 触媒作用を表わす因子 F を k_1 にのみ作用させると, 触媒 Boudouard 反応速度 $^\circ R_M$ は

$$^\circ R_M = F \cdot R_M^0 \quad (5)$$

である. TURKDOGAN らは $\text{CO}_2\text{-CO}$ 元系の場合, CO が $5\text{--}10 \text{ vol}\%$ 以上では, 表面吸着二酸化炭素 $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ と炭素との反応により生成する活性錯合体 $(\text{C}_2\text{O}_2)^\ddagger$ の分解反応(6), およびガス化に対する逆反応を意味する表面吸着一酸化炭素 $\text{CO}_{(\text{ads})}$ の活性化反応(7), の2反応が Boudouard 反応を律速すると仮定し, これら正逆反応に絶対反応速度論を適用して式(2)を得た.



$(F \cdot k_1)$ は反応(6)の左側の反応の平衡定数の増大に対応する. 因子 F に対する要請は $W_K = 0$ のとき $F = 1$, および W_K 大なるとき, Fig. 3~7 に示されているように, 総括速度が一定値に漸近すること, 少なくともこれら2条件を満たすことである. 次式

$$F(z, p_{\text{CO}_2}) = 1 + \alpha \beta z / (1 + \beta z + \gamma p_{\text{CO}_2}) \quad (8)$$

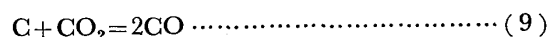
は可能な一形式である. ここで, z はコークス粒子内の任意の点における吸収カリウム量 (g/g-coke), $\alpha [-]$, $\beta (\text{g-coke/g-K})$ および $\gamma (\text{atm}^{-1})$ は未知のパラメータである. 分母第3項は付加的なものであるが, CO_2 のカリウム酸化による触媒作用の低下または Boudouard 反応の吸熱による温度低下など, カリウムの反応促進作用に対する CO_2 の逆の効果を考慮した結果である. 式(8)中の

$$\beta z / (1 + \beta z + \gamma p_{\text{CO}_2})$$

は F の z に対する依存性のパターンを定め, α は触媒作用の強さを定める因子である. β が大なるほど, F はより小さい z に対して漸近値に達する. この漸近的依存性は, 反応に有効な表面へのカリウムの過剰な析出, 固体内吸収あるいは CO_2 の拡散が不可能な微細気孔への析出など, 反応に寄与しないカリウム量の相対的増大のためである.

3.2 N_2 の粒子内分布

Boudouard 反応



の量論関係を N_2 の不活性は、流束 J (mol/cm²/s) に関して

$$J_{CO} = -2 J_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$J_{N_2} = 0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

を与える。STEFAN-MAXWELL の式

$$\nabla y_i = \sum_{j=1}^n \{R_g T / (P \delta D_{i-j})\} (y_i J_j - y_j J_i) \quad \dots\dots (12)$$

を式(10) (11)を用いて展開すると

$$\nabla y_{N_2} = \{R_g T / (P \delta)\} \{1/D_{N_2-CO_2} - 2/D_{N_2-CO}\} y_{N_2} J_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\nabla y_{CO} = \{R_g T / (P \delta)\} \{2y_{N_2}/D_{CO-N_2} + (1 - y_{N_2} + y_{CO_2})/D_{CO-CO_2}\} J_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\nabla y_{CO_2} = \{R_g T / (P \delta)\} \{-y_{N_2}/D_{CO_2-N_2} - (1 - y_{N_2} + y_{CO_2})/D_{CO_2-CO}\} J_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (15)$$

を得る。ここで、 δ は拡散率であるが、仮定 2) よりすべてのガス成分に対して同一値である。 y_i は成分 i のモル分率、 D_{i-j} は成分 $i-j$ 系の相互拡散係数 (cm²/s) である。

3 元系ガスにおける CO_2 の拡散係数を D_{CO_2-m} とすると、 CO_2 流束の J_{CO_2} は

$$J_{CO_2} = -\{P \delta / (R_g T)\} D_{CO_2-m} \nabla y_{CO_2} + (J_{CO_2} + J_{CO} + J_{N_2}) y_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (16)$$

と書けるが、これより

$$J_{CO_2} = -\{P \delta / (R_g T)\} D_{CO_2-m} (\nabla y_{CO_2}) / (1 + y_{CO_2}) \quad \dots\dots\dots (17)$$

を得る。粒子表面における流束 $J_{CO_2,s}$ は

$$J_{CO_2,s} = -\{P \delta / (R_g T)\} D_{CO_2-m} (\nabla y_{CO_2})_s / (1 + y_{CO_2,s}) \quad \dots\dots\dots (18)$$

である。式(15), (17) より、 J_{CO_2} および ∇y_{CO_2} を消去すると

$$D_{CO_2-m} = (1 + y_{CO_2}) / \{(1/D_{CO_2-N_2} - 1/D_{CO_2-CO}) y_{N_2} + (1 + y_{CO_2})/D_{CO_2-CO}\} \quad \dots\dots\dots (19)$$

を得る。

$$D_{CO_2-N_2} \approx D_{CO_2-CO} \quad \dots\dots\dots (20)$$

であるから、式(19)の右辺は D_{CO_2-CO} 、すなわち

$$D_{CO_2-m} \approx D_{CO_2-CO} \quad \dots\dots\dots (21)$$

である。式(13)と(17)より J_{CO_2} を消去すると

$$(\nabla y_{N_2})/y_{N_2} = B (\nabla y_{CO_2}) / (1 + y_{CO_2}) \quad \dots\dots\dots (22)$$

を得る。ここで

$$B = D_{CO_2-CO} (2/D_{N_2-CO} - 1/D_{N_2-CO_2}) \quad \dots\dots\dots (23)$$

である。式(22)を積分すると

$$y_{N_2} = y_{N_2}^* [(1 + y_{CO_2}) / (1 + y_{CO_2}^*)]^B \quad \dots\dots\dots (24)$$

を得る。ここで*は任意の点を意味する。 B は δ を含まないから、上式は境膜に対しても適用できる。

3.3 総括反応速度

CO_2 のコークス粒子内濃度分布を与える基礎式は、既報で与えた¹²⁾。解くべき基礎式は

$$d^2 y_{CO_2} / dx^2 - (dy_{CO_2} / dx)^2 / (1 + y_{CO_2}) + (n/x) (dy_{CO_2} / dx) = \phi^2 F f \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$y_{N_2} = y_{N_2,b} [(1 + y_{CO_2}) / (1 + y_{CO_2,b})]^B \quad \dots\dots\dots (26)$$

である。ここで

$$f = (1 + y_{CO_2}) (y_{CO_2} - y_{CO_2,e}) / \{1/P + k_2 (1 - y_{CO_2} - y_{N_2})\} \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$k = \rho_a k_1 R_g T / 12 \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$x = r/r_p \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$D_e = \delta D_{CO_2-CO} \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$\phi = r_p (k/D_e)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (31)$$

である。 r_p はコークスの球相当半径 (cm)、 r は中心からの距離 (cm)、 D_e は CO_2 の有効拡散係数 (cm²/s)、 ρ_a はコークスの見かけ密度 (g/cm³)、 $n=2$ (球) である。式(24)の $y_{N_2}^*$ 、 $y_{CO_2}^*$ に対しては、ガス流本体の濃度 $y_{N_2,b}$ 、 $y_{CO_2,b}$ とした。境界条件は

$$x=0: dy_{CO_2}/dx=0 \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$x=1: (D_e/r_p) (dy_{CO_2}/dx)_s / (1 + y_{CO_2,s}) = k_f (y_{CO_2,b} - y_{CO_2,s}) \quad \dots\dots\dots (33)$$

である。式(33)は式(18)と境膜物質移動の式より求める。ここで、 k_f は CO_2 に関する物質移動係数 (cm/s) である。球相当直径 $d_p=0.43, 0.88$ cm のコークス試料は、試料容器内で 1~2 層を形成し、 $d_p=2.18\sim 2.34$ cm の場合容器内容積の大部分を占めたので、 k_f に関しては、十分広い空間を前提とした RANZ-MARSHALL の式より、むしろ充填層に関する式にて評価する方がより合理的と考えられる。YOSHIDA らは、非等モル拡散を伴う充填層中の粒子に関して、 j_D 因子

$$j_D = k_f P y_{CO_2,f} Sc^{2/3} / G_M \quad \dots\dots\dots (34)$$

を用いて

$$0.01 < Re < 50 : j_D = 0.84 Re^{-0.51} \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$50 < Re < 1000 : j_D = 0.57 Re^{-0.41} \quad \dots\dots\dots (36)$$

を提案した¹⁷⁾。ここで、 G_M はガスの空間モル流速 (mol/cm²/s)、 $y_{CO_2,f}$ は反応(9)に関しては

$$y_{CO_2,f} = 1 + y_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (37)$$

であり、 $(1 + y_{CO_2,b})$ と $(1 + y_{CO_2,s})$ の対数平均値を用いる。さらに、レイノルズ数 Re とシュミット数 Sc は

$$Re = G / (a_v \phi_e \mu) \quad \dots\dots\dots (38)$$

$$Sc = (\nu / D_{CO_2-m})_f \quad \dots\dots\dots (39)$$

である。 G はガスの空筒質量流速 (g/cm²/s)、 a_v は充填層単位容積当たりの粒子面積 (cm²/cm³)、 ϕ_e は粒子の形状係数、 μ および ν はそれぞれガスの粘性係数 (poise) および動粘性係数 (stokes)、脚号 f は境膜内平均値を示す。積 $a_v \phi_e$ は有効表面積を表すが、

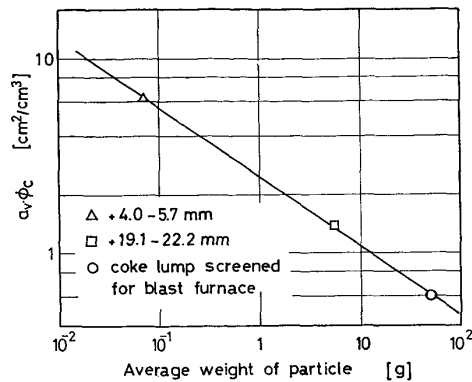


Fig. 10. Relationship between effective surface area of the packed bed, $a_v \cdot \phi_c$ and average weight of particle, W_p .

Table 3. Effective diffusion coefficient of CO_2 , D_e .

Temperature [°C]	Diffusibility $D_e/D_{\text{CO}_2-\text{CO}}$	D_e [cm ² /s]
900	4×10^{-3}	7.2×10^{-3}
1 000	3×10^{-2}	6.2×10^{-2}
1 100	3×10^{-2}	7.1×10^{-2}

$$a_v \phi_c = (S/V)_{\text{bed}} \cdot \phi_c = (S/W)_{\text{bed}} \cdot (W/V)_{\text{bed}} \cdot \phi_c \\ = (S_p/W_p) (W/V)_{\text{bed}} \cdot \phi_c \dots\dots\dots (40)$$

である。ここで、 S 、 V 、 W はそれぞれ表面積、容積、質量を示し、脚号 bed および p はそれぞれ充填層および粒子 1 個を示す。一方、 ϕ_c は、 S_p を球相当表面積とすると

$$\phi_c = S_p/S_p = (6\pi^{1/2}W_p/\rho_a)^{2/3}/S_p \dots\dots\dots (41)$$

であるから、この式を式(40)に代入すると

$$a_v \phi_c = \{(6\pi^{1/2}/\rho_a)^{2/3}/W_p^{1/3}\} (W/V)_{\text{bed}} \dots\dots\dots (42)$$

したがって、 $(a_v \phi_c)$ は用いる粒度評価法に依存しない。反応有効表面積 $(a_v \phi_c)$ と粒子 1 個の平均質量 W_p との関係を Fig. 10 に示す。

既報において破碎試料の粒度は球相当径を用いるのが便利であることを示したが、この場合の D_e の値を Table 3 に示す。

$$\text{コークス粒子の総括反応速度 } R_M (\text{g-C/g-coke/s}) \text{ は} \\ R_M = -12 J_{\text{CO}_2, s} (S_p/W_p) \\ = 36 P D_e (dy_{\text{CO}_2}/dx)_s / \{R_g T \rho_a r_p^2 (1 + y_{\text{CO}_2, s})\} \dots\dots\dots (43)$$

であり、基礎式 (25) (26) を連立して解けば求められる。

式(3)、(4)および D_e の値は、 CO_2 または $\text{CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスを用いて得た結果である。これらのパラメータの値が 3 元系に対しても妥当かどうか検討の必要がある。 $W_K=0$ の場合の計算値と実験値との比較を Fig. 11 に示した。両者はほぼ一致しており、上記パラメータ

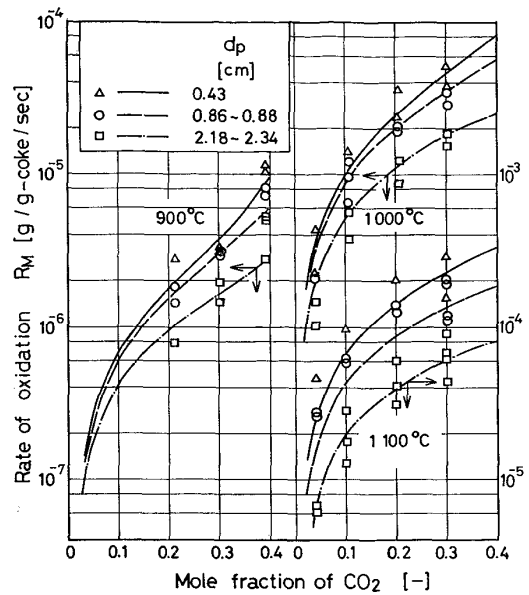


Fig. 11. Comparison of experimental and calculated values of rate of oxidation of coke with 60%N₂-CO₂-CO gas mixtures. Points : experimental, curves : calculated.

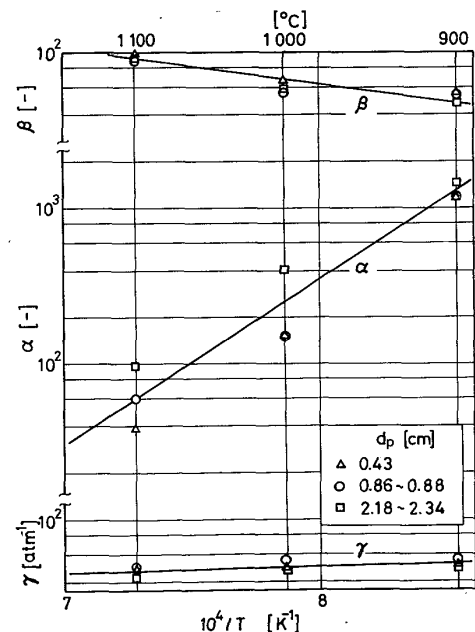


Fig. 12. Temperature dependences of parameters α , β and γ .

を 3 元系に適用してよい。Fig. 3~7 に示した $W_K=0$ に対する値は Fig. 11 の計算曲線から読み取った値である。

4. 解媒パラメータの評価

触媒パラメータ α 、 β および γ は総括速度の測定値と式(43)による計算値に最小二乗法を適用して評価した。 F に含まれる γ には前報で示した計算法にて得た分布を

用いた。最小二乗処理は各温度、各粒度ごとに行った。Fig. 12 に結果を示す。α, β とくに前者の温度依存性は著しいのに対して, γ のそれは小さい。α については粒度間のばらつきが大きい, 系統的でない。温度に対する α の負依存性は, 温度上昇とともにカリウムの謀媒作用が著しく低下し, β の正依存性は R_M が漸近値に達する z の値が温度上昇とともに小さくなることを示す。

Fig. 12 に示した直線は

$$\alpha = \exp(-13.94 + 2.475 \times 10^4/T) \quad (44)$$

$$\beta = \exp(8.338 - 5.244 \times 10^3/T) \quad (45)$$

$$\gamma = \exp(3.252 + 8.142 \times 10^2/T) \quad (46)$$

と表せる。以下の計算には式(44)~(46)を用いる。 R_M の計算値を W_K の計算値に対してプロットすると, 両者の関係は Fig. 3~7 に示した曲線により表せる。(900 °C, $d_p=2.3$ cm, ガス組成 ①, ④: Fig. 4) および (1000 °C, $d_p=2.18$ cm, ガス組成 ④: Fig. 6) の場合, 計算値の誤差は最大約 100% に達するが, 全体としては, モデルは比較的良好に総括速度を再現する。カリウム吸収の実験誤差および吸収モデルの有する誤差の z -分布を通じての酸化過程への伝播, あるいは酸化速度の実験誤差を考慮すると, この程度の誤差はやむを得ないと考える。

5. カリウムの触媒作用

$F(z, p_{CO_2})$ の温度依存性は, Fig. 13 に例示したように, z がかなり小なるまで, Arrhenius 式

$$F = A' \exp(\Delta E'/R_g T)$$

により表せる。他方, k_1 は式(3)より

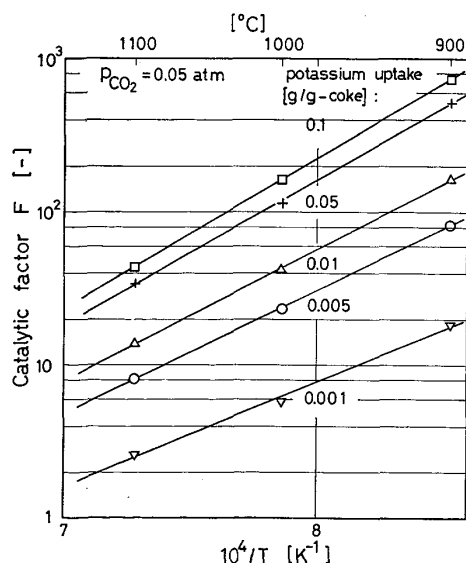


Fig. 13. Temperature dependence of catalytic factor F .

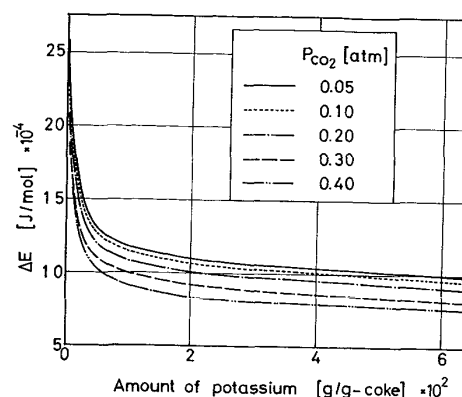


Fig. 14. Reduction of apparent activation energy, ΔE by potassium.

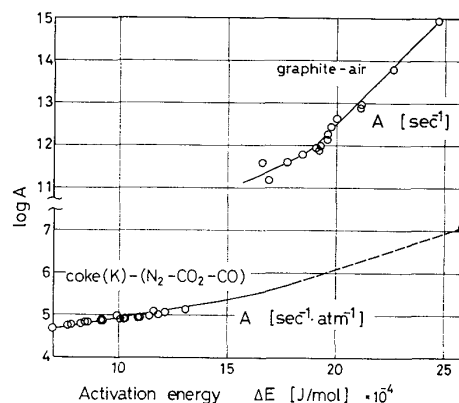


Fig. 15. Relationship between frequency factor, A and apparent activation energy, ΔE . The plot for graphite-air is from C. HEUCHAMPS¹¹⁾.

$$k_1 = A_0 \exp(-\Delta E_0/R_g T)$$

であるから

$$k_1' = F \cdot k_1 = A \exp(-\Delta E/R_g T)$$

と書ける。Fig. 14 は見かけの活性化エネルギー ΔE の z に対する変化を示す。 ΔE は $z < 10^{-2}$ において著しく減少する。

炭材に触媒を添加する場合, ΔE と頻度因子 A との間には, a を定数とすると

$$a \cdot \Delta E - \ln A = \text{一定} \quad (50)$$

なる, 補償効果と呼ばれる関係が存在することが知られている¹¹⁾。HEUCHAMPS は黒鉛の空気燃焼に対する種々の触媒に関して, Fig. 15 に示した関係を得た¹¹⁾。本研究の場合は図の下方に位置するが, p_{CO_2} に無関係に勾配が一定となる領域が存在する。曲線の右端は $W_K=0$ に対応する。炭材の単位質量または気孔表面積当たりの活性点の数は A に比例する。勾配 a の比較は, Boudouard 反応の方が燃焼反応より, 見かけの活性化エネルギーの減少に伴う活性点数の減少が小さいことを示す。なお,

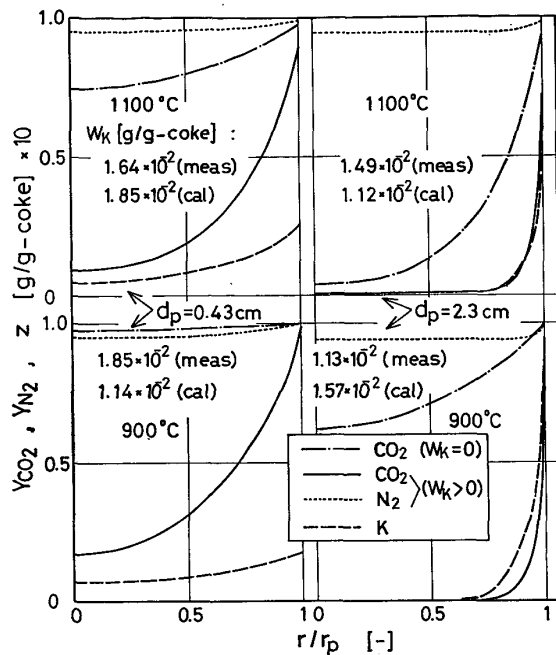


Fig. 16. Concentration profiles of CO_2 , N_2 and K within the coke particles. $Y_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} / y_{\text{CO}_2, \text{b}}$, $Y_{\text{N}_2} / y_{\text{N}_2, \text{b}}$, gas composition : ③.

BEYER らの解析結果には補償効果は認められない⁸⁾.

Fig. 16 は、カリウムが粒子内 CO_2 分布を著しく変える、すなわち反応域を粒子表層部に後退させることを示している。ちなみに、 N_2 の粒子内濃度はガス本体のそれとあまり異ならない。カリウムおよび反応の表層部集中は、カリウムによる直接的劣化と相まって、コークス表層部の強度を低下させ、高炉中において粉発生とそれに伴う細粒化の原因となり得ると考えられる。高炉中においては、細粒化によるコークスの表面更新は常に表層部のカリウム濃度を高水準に保ち、アルカリの強度に対する影響を一層大きくすると推測される。多くのコークス反応後試験結果が示しているように、高反応率は必ずコークスの劣化をもたらすが、反応の表層部集中は、粉発生、細粒化の原因に必ずしもソリューションロス量の増大を必要としない。

6. 総括反応速度におよぼすカリウムの影響

式(5)の ${}^\circ R_M$ に対する R_M の比、すなわち有効係数 η を、Thield 数 ϕ_K に対して Fig. 17 にプロットした。F は粒子内で一定でないので、代表値 $F^* = F(W_K, p_{\text{CO}_2, \text{b}})$ を用い

$${}^\circ R_M = R_M^{\circ} F^* \dots\dots\dots (51)$$

$$\phi_K = \phi (F^*)^{1/2} \dots\dots\dots (52)$$

とした。ここで、 W_K および R_M には測定値を用いた。

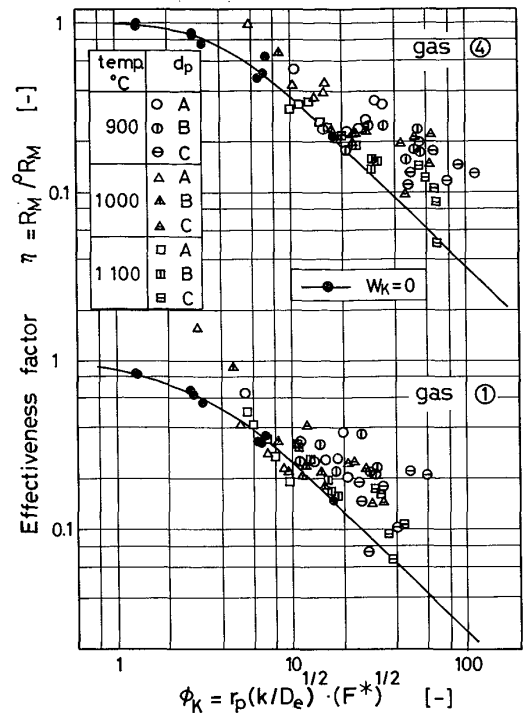


Fig. 17. Distribution of values of effectiveness factor, η referred to bulk gas composition. $R_M(W_K > 0)$: experimental, $R_M(W_K = 0)$: calculated.

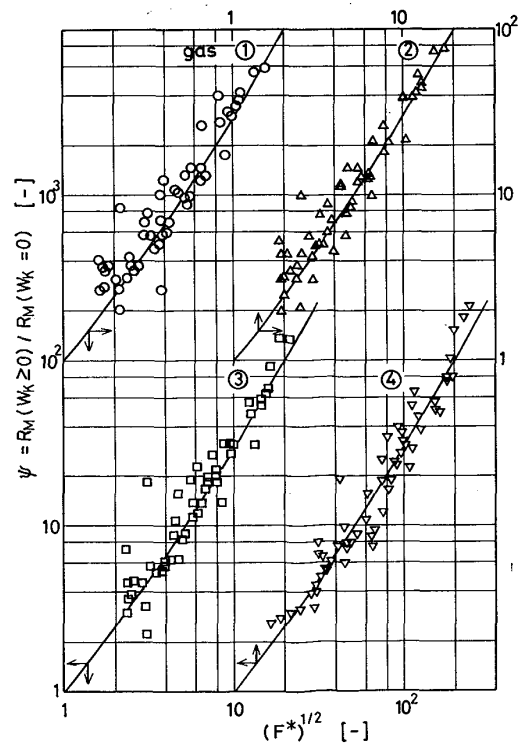


Fig. 18. Relationship between overall rate ratio, ψ and catalytic factor, F^* . $R_M(W_K > 0)$: experimental, $R_M(W_K = 0)$: calculated, $F^* = F(W_K, p_{\text{CO}_2, \text{b}})$, W_K : experimental.

曲線は $W_K=0$, すなわち $F^*=1$ の場合の関係であるが, R_M^0 はガス本体の組成に基づいており, 境界抵抗がガス組成によりわずかに異なるので, 各組成に関する曲線は厳密には互いに一致しない. ガス組成 ②, ③ の場合, 図の 2 曲線の間位置するが, 曲線と η ($W_K>0$) 値との相対関係は図の場合と同様である. F の粒子内非一様性は, η の挙動を複雑にするが, $W_K>0$ に関する η の値と曲線との関係は, 反応域と z -分布との相対関係を反映している. 測定点の曲線への重畳は反応域とカリウム吸収領域との重複, 曲線からの上方偏倚は反応がカリウムの高濃度領域に局限されることに対応する. 下方偏倚がないことは, カリウム吸収領域を越えて内部まで反応域が広がらないことを示す.

カリウム分布と反応域との相対関係の複雑さのゆえに, R_M-W_K 関係を簡単かつ厳密に表現することは困難であるが, Fig. 18 に示したように, $W_K=0$ の場合の総括速度 (計算値) を基準にした速度比 Ψ を $(F^*)^{1/2}$ に対してプロットすると, 実験式

$$\log \Psi = 0.201 (\log \sqrt{F^*})^2 + 1.28 \log \sqrt{F^*} \dots (53)$$

は全実験値を比較的良好にまとめ得る. ここでは W_K および R_M は測定値であるが, 両者に計算値を使用しても, Fig. 18 と同様のプロットが得られた. 反応温度の上昇はパラメータ α の減少による F^* の減少および CO_2 の拡散抵抗の相対的増大をもたらすので, 1300°C 以上ではカリウムの影響は非常に小さい. たとえば, $W_K=0.01$ (1 wt%), $p_{\text{CO}_2, \text{b}}=0.1$ atm の場合, 900°C から 1300°C への温度の上昇は Ψ を 29 より 1.7 に減少させる.

7. 結 言

$\text{N}_2\text{-K(g)}$ 混合ガスからカリウムを吸収した通常の冶金用コークスの $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスによる Boudouard 反応の総括速度におよぼすカリウムの影響に関する実験結果とその解析より以下のことが結論される.

1) カリウムによる総括速度の増大は, カリウムを吸収しない場合の速度が小さいほど著しい.

2) 総括速度の平均カリウム吸収量に対する関係は, 一般に曲線的で, カリウム量の増大とともに速度は最大値に漸近する.

3) カリウムの触媒作用をカリウム濃度および CO 分圧の関数として, 化学反応速度項に作用させ, 総括反応速度式に組み込むと, 総括速度の実験値に比較的良好に合うように触媒作用に関するパラメータの値を求めるこ

とができる. 触媒作用は反応温度の上昇とともに低減する.

4) 見かけの活性化エネルギーと頻度因子との間に, いわゆる補償効果が認められた. カリウムは Boudouard 反応の見かけの活性化エネルギーを著しく低めるが, それに伴う頻度因子の減少は燃焼反応の場合に比し少ない.

5) カリウムは比較的低温 (900°C) においても反応域を粒子表層部に偏らせ, カリウムの直接的劣化と相まって表層部強度を低下させ得る.

6) 1300°C 以上の温度においては, カリウム自身の触媒作用の低減と CO_2 の拡散抵抗の相対的増大のため, カリウムの総括速度におよぼす影響は非常に小さい.

最後に, 冶金用コークスを提供下さった新日本製鉄 (株) 釜石製鉄所に謝意を表します. また本研究は昭和 53 年度科学研究費の補助を受けたことを付記する.

文 献

- 1) B. NEUMANN and A. AHEN: Brennstoff-Chemie, 15 (1934), p. 61
- 2) 城 博, 西 徹, 仲摩博至: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 261
- 3) 小島鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎, 鉄と鋼, 62(1976), p. 570
- 4) 佐々木寛太郎, 羽田野道春, 渡辺雅男, 下田輝久, 横谷勝弘, 伊藤孝夫, 横井 毅: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 580
- 5) 板谷 宏, 福武 剛, 岡部俠児, 長井 保: 鉄と鋼, 62(1976), p. 472
- 6) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 65(1979), p. 488
- 7) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1509
- 8) H. D. BEYER and W. PETERS: Arch. Eisenhüttenw., 50 (1979), p. 47
- 9) S. ERGUN: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 480
- 10) E. T. TURKDOGAN, and J. V. VINTERS: Carbon, 8 (1970), p. 39
- 11) P. L. WALKER, M. SHELEF, and R. A. ANDERSON: Chemistry and Physics of Carbon, 4 (1968), p. 287
- 12) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 64(1978), p. 187
- 13) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978), A13
- 14) 小林三郎, 大森康男, 鉄と鋼, 63(1977), p. 1081
- 15) R. B. ANDERSON, and A. M. WHITEHOUSE: IEC, 53 (1961), p. 1011
- 16) 竹内幹雄: 石毛利幸, 福室隆雄, 久保田宏, 進藤益男, 化学工学, 30(1966), p. 531
- 17) F. YOSHIDA, D. RAMASWAMI, and O. A. HOUGEN: AIChE J., 8 (1962), p. 5