

UDC 662.749.2 : 546.32 : 541.124

論 文

コークスの $N_2-K_{(g)}$ 混合ガスからのカリウム吸収速度*

小林 三郎**・大森 康男***

Rate of Potassium Uptake of Coke from $N_2-K_{(g)}$ Gas Mixture

Saburo KOBAYASHI and Yasuo OMORI

Synopsis :

It is well known that potassium circulates in blast furnaces and that potassium taken up by coke reduces the strength and enhances the reactivity of coke. The kinetics of potassium uptake by coke from gases is fundamental to elucidate accumulation of potassium in coke and contribution of coke to the circulation. The experimental results on the rate of the potassium uptake from $N_2-K_{(g)}$ gas mixtures with 10^{-4} to 10^{-3} atm as partial pressures of potassium, in the temperature range from 900 to 1 100°C, have proved that the rate depends on size of coke particle and partial pressure of potassium, and has maximum values in the vicinity of 1 000°C.

The mathematical analysis of the experimental results, assuming the first reversible reaction as the chemical process and taking into account the diffusion of potassium vapor within coke particle, shows that, with raising temperature, the reverse rate constant increases significantly and the equilibrium constant decreases in the similar extent, while the other factors have no significant dependence on temperature. The mathematical model developed here is able to represent, in good agreement with experimental results, not only the overall rate of the potassium uptake but also the concentration profile of potassium within coke particle.

1. 結 言

高炉内には、ガス、コークスおよびスラグを媒体として、アルカリが循環している。この現象に関する考察は、PEART らによれば、BELL の論文 (1882) にすでに見出される¹⁾。すなわち、“上昇ガス中のアルカリ蒸気の相当部分が低温域で炉内装入物に凝縮することは疑いない。このアルカリは炉下部に降下し、そこでガス中に相当量蓄積する”。この説明は現在も継承されており、わが国でも、児玉ら²⁾ および城ら³⁾ により、この現象が把握された。

最近の高炉解体調査および炉内ガスの分析は、さらに具体的な知見をもたらした。アルカリは軟化融着鉱石層、およびそれ以下のレベルのコークスに著しく蓄積されることが明らかにされた⁴⁾⁵⁾。とくに、コークス中のアルカリ量はシャフト下部と朝顔部の間のレベルで最大値に達し、羽口レベルに向かって減少する³⁾⁶⁾⁷⁾。このことは、最大値レベルを境にして、上部ではアルカリ吸収、

下部では放出を意味する。他方、高炉の種々のレベルから採取されたガス中のダストの分析によれば、循環アルカリの主要成分は、単原子ガス、塩化物あるいはシアン化物の気体としてのカリウムで、量的にはそのうち単原子ガスが主要である⁸⁾⁹⁾。田口らは、カリウム分圧はストックラインから 900°C レベルまでの領域では極めて低く、1 000°C 以上の領域において下方に向かって増大する、すなわち循環の下限温度は約 1 000°C であることを示した⁹⁾。

アルカリを吸収したコークスの強度は低下し^{6)10)~12)}、反応性は上昇する³⁾¹⁰⁾¹³⁾¹⁴⁾。後者はアルカリの触媒効果として知られている¹⁵⁾。高炉内のカリウム分圧に近い分圧下における実験によれば、コークス粒子中のカリウム濃度は、一般に粒子表面から中心に向かって減少する不均一分布を示す。近藤らはコークス粒子内のカリウム濃度分布とき裂の長さ (mm/mm²) の対応を明らかにし、強度低下が表層部から進行することを示した¹¹⁾。

このように、アルカリの諸影響はコークス粒子内濃度

* 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)

分布を基礎にして考察する必要がある、このためにはアルカリの吸収および放出に関する動力学が不可欠である。コークスはアルカリ循環の一媒体であることより、その動力学は同時に循環機構解明の基礎でもある。カリウム蒸気がガス中のアルカリの主要成分であることを考慮して、本研究はコークスのカリウム蒸気の吸収の動力学を明らかにすることを直接の目的とするが、同時に Boudouard 反応に対する触媒作用の解明をも配慮して計画された。

2. 実 験

高炉内のカリウム蒸気は、その分圧が 10^{-3} atm 以下であり、 1000°C 以上の温度領域に存在する⁹⁾ことを考慮して、カリウム分圧 $10^{-4}\sim 10^{-3}$ atm を有する $\text{N}_2\text{-K}_{(\text{g})}$ 混合ガス 5 Nl/min を用いて、大気圧、 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ におけるコークスのカリウム吸収を測定した。用いたコークス試料は既報のものと同種類の通常のや金用コークスである¹⁶⁾¹⁷⁾。試料の物理性状を Table 1 に示した。試料は、 $+3.36\sim 4.76\text{ mm}$ 、 $+6.73\sim 10.0\text{ mm}$ および $+19.1\sim 22.2\text{ mm}$ のふるいにて分級した3粒度とした。これら破碎試料の粒子1個の平均質量はそれぞれ0.038, 0.32 および約 6 g であった。

2.1 実験装置

カリウム吸収に用いた実験装置を Fig. 1 に示す。この装置は $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスによるコークスの酸化にも使用できる。内径 52 mm、長さ 130 cm のアルミナ反応管(3)は抵抗電気炉中に設置されている。コークス試料を収納する容器(4)は、内径 28 mm、内高 50 mm の平底型マグネシアるつぼに加工を施したものである。底部に直径 3 mm の孔が 13 個、側壁には直径方向に向かい合つて 2 個の孔があげられているが、前者はガス通過、後者は外径 6 mm のマグネシア管(14)挿入のためである。カリウム吸収過程においては、試料容器を受け台(16)に置くが、両接触面は平滑に仕上げ、接触面積をできるだけ大きくした。上昇ガスが、Fig. 1(b) に示したように、試料容器内を通過するよう、受け台と内筒(18)の間にアルミナ・フェルト(17)を挟み、両者間の通気抵抗を大にした。装置自身のカリウムの吸収または放出を避けるため、高温部には、反応管とフェルトを除き、すべてマグネシア耐火物の部品を使用した。

Table 1. Physical properties of coke used.

Density [g/cm ³]	Apparent density ρ_a [g/cm ³]	Porosity [—]	Ash [wt%]
1.94	0.94	0.52	10.9

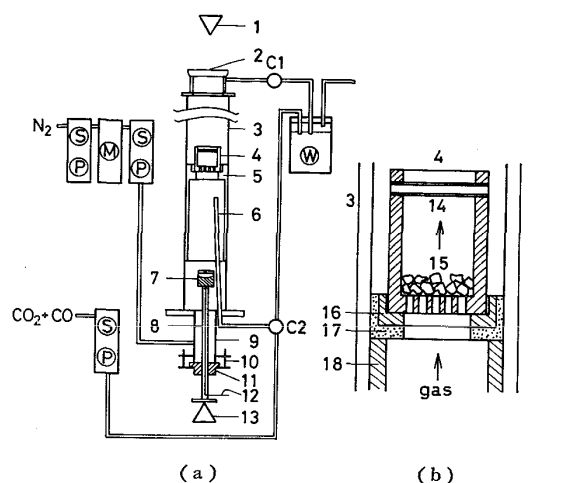


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used for potassium uptake and oxidation of coke samples.

カリウムを発生するセル(7)は、ステンレススチール製で、寸法は外径 21 mm、全高 29 mm である。ねじ込み式のふたには直径 1 mm の孔があいている。灯油中で酸化皮膜を完全に削り去つた金属カリウム片約 2.5 g をセルに入れ、あらかじめ反応管内 N_2 気流中で加熱し、付着灯油を飛散させ、同時にカリウムの気化を確認した。カリウムの補充と気化以外は常に N_2 雰囲気に保持した冷却管(9)底部に保存した。

セルはステンレススチール製の支持管(8)の先端に取り付け、支持管はゴム栓(11)を貫通し、気密を保持したまま滑動できる。冷却管下端とゴム栓とはボルト(10)により、通常気密になつている。カリウム分圧の計算に必要な蒸発量は、支持管部の重量減少から得たが、その秤量は、ボルトを冷却管からはずし、自由直立状態で上皿天秤(13)にて行つた。このときの冷却管下端とゴム栓上面の間隔は約 2 mm で、 N_2 の一部はこの間隙から流出するので、管内はガスシールされる。秤量操作は 15~20 s で完了した。セル底部に接触した Pt-Pt-Ph 熱電対(12)は径 0.15 mm の銅線を介して電氣的に冷接点に接続しているので、熱電対結線のます秤量してもその影響はなかつた。カリウム吸収過程においては、5 または 10 min 間隔で秤量した。検量線の再現性はよくなかつたので、カリウム蒸発速度の測定は各試料ごとに行つた。蒸発速度の例を Fig. 2 に示した。

N_2 は Fig. (a) に示したように、シリカゲル⑤、五酸化りん⑥および 590°C に加熱した金属マグネシウム

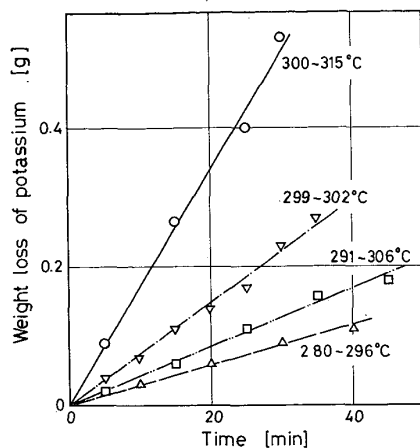


Fig. 2. Examples of evaporation of metallic potassium in the cell.

チップにて脱水，脱酸して使用した。排ガスは先端を1～2mm 水中に浸漬したガラス管から水槽⑤を通過させ，系外に放出した。 N_2 の流量は，カリウム吸収過程においては 5 Nl/min，他は通常 2 Nl/min とした。コークス試料を酸化する場合は， N_2 3 Nl/min， CO_2-CO 混合ガス 2 Nl/min とした。

試料容器を支持台(5)に静置した状態で，反応管キャップ(2)および二方コック C1 を閉じ，三方コック C2 を開にすると， N_2 は冷却管(9)，支持台(5)以下の空間，および支持台の下方 5 cm に先端が位置する内径 4 mm のマグネシア導管(6)を通つて，水槽⑤に排出される。コークス試料の酸化の場合は，コック C1 および C2 を開にすると， CO_2-CO 混合ガスは三方コック C2 および導管(6)を通つて，下方からの N_2 と混合して，試料容器内を通過する。

2.2 実験方法

1 回に用いるコークス試料量は粒子数により定めた。すなわち，粒度 +3.36–4.76 mm，+6.73–10.0 mm および +19.1–22.2 mm に対して，それぞれ 45 (1.7g)，9 (2.9 g) および 1 個(約 6 g) とした。粒子は，最大粒度を除き，試料容器中に平らに装入すると，1～2 層になった。試料収納後，懸垂用把手のマグネシア管 (Fig. 1 (b)，14) をはめ込む。

実験手順と Fig. 3 に示した。懸垂系の一方の先端に接続した径 6 mm のニクロム線の鈎を前記マグネシア管にはめ，試料容器を，所定温度に自動制御され， N_2 で置換した反応管内に懸垂する。懸垂系の他端は直示天秤 (Fig. 1 (a)，1) に接続する。コークスの揮発物質の揮発による重量減が僅少になるまで，30～60 min 間保持する ([1])。試料容器を支持台に静置し，懸垂系を炉外に取り出す。他の過程においても，懸垂状態以外のときは，

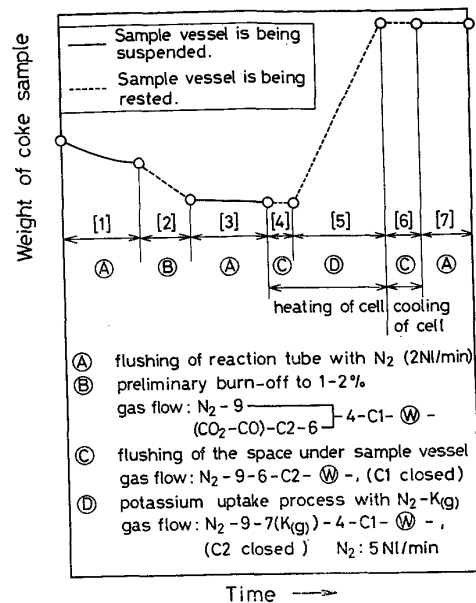


Fig. 3. Sequence of experimental operations.

懸垂系は炉外に取り出した。反応管キャップを置き，コック C1 を開き， N_2-CO_2 (900°C) または N_2-CO_2-CO (1 000, 1 100°C) を流し，コークスをゆるやかに 1～2 % 予備酸化した ([2])。これは残留揮発分をさらに除去するためである。再び試料容器を 30 min 間懸垂し，重量減少速度を測定した ([3])。この速度は多くの場合小さいが，ブランク減少量としてカリウム吸収量の補正に利用した。つぎに，試料容器を支持台に静置し，コック C1 および C2 をそれぞれ閉および開とし，所定の位置までカリウム・セルを押し上げる。炉熱によりセルの温度が一定に達するまで，カリウムを含んだガスはマグネシア導管，コック C2 および水槽⑤を通つて放出される ([4])。セルの温度が一定に達したとき，コック C1 および C2 をそれぞれ前記とは逆の状態に切り換え，10～70 min 間カリウム吸収を行う ([5])。所定の吸収時間後，セルを冷却管底部に引き下げ，同時にガス流を過程 [4] と同様にする ([6])。この過程においては， $N_2-K(g)$ 混合ガスは支持台-二方コック C1 間の空間に停滞しているが，停滞のゆえに，カリウムのコークスへの吸収またはコークスからの放出は，すでに吸収された量に比し僅少と考えられる。セルが約 50°C に冷却したのち，反応管キャップをはずし，直ちに試料容器を懸垂し秤量する。秤量後の過程 [7] におけるカリウムの重量変化を Fig. 4 に示す。カリウム放出速度は，900 および 1 000°C においては非常に小さいのに対し，1 100°C の場合かなり大きい。過程 [7] は通常実行せず，過程 [6] の秤量後，直ちに反応管上部でコークス試料を冷却し，EPMA 用試料として灯油中に浸漬，保存するか，また

Table 2. Weight differences of the sample vessel before and after the potassium uptake processes.

Temperature [°C]	Weight of coke sample [g]	Partial pressure of potassium p_K [atm] $\times 10^3$	Time [min]	Weight gain of vessel and coke [mg]	Weight difference of vessel [mg]
1 000	1.847	0.36	69	70	+ 5
1 000	4.821	1.15	23	57	- 1
1 000	5.245	0.74	16	26	+ 5
1 100	1.639	1.72	22	62	- 3
1 100	2.853	1.24	52	52	+ 5

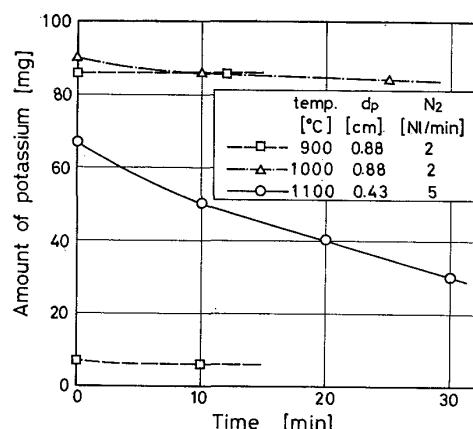


Fig. 4. Discharge of potassium from coke after the potassium uptake processes.

は試料容器を支持台に静置して、酸化過程に移行するかのいずれかである。後者の結果は後報に述べる。

試料容器はマグネシア製であるが、容器自身カリウムの吸収または放出によると思われる若干の重量変化を受けた。実験前後の変化を Table 2 の第6欄に示す。変化量は 5mg 以下で、コークスの吸収量に比し小さいので、無視した。(容器+コークス試料)の重量増に対して、コークス自身の前記ブランク減少量だけ補正した値を、コークスのカリウム吸収量とした。

3. 実験結果

カリウム分圧と時間の分布を Fig. 5 に示す。 d_p はコークス粒子1個の平均質量を用いて算出した球相当直径である。吸収量は、900, 1000 および 1100°C の場合それぞれ 0.3~8 wt%, 0.2~6 wt% および 0.1~3 wt% であった。

カリウムの平均吸収速度 v_K は、吸収量を $\Delta W(g)$ とすると

$$v_K = \Delta W / (W_s t) \dots \dots \dots (1)$$

である。ここで、 W_s は装入コークス試料の質量 (g)、 t は吸収時間 (s) である。Fig. 6 は、カリウム分圧 p_K が一定のとき、吸収速度が一定となる場合が多いことを示している。Fig. 7~9 に、 v_K を p_K に対してプロット

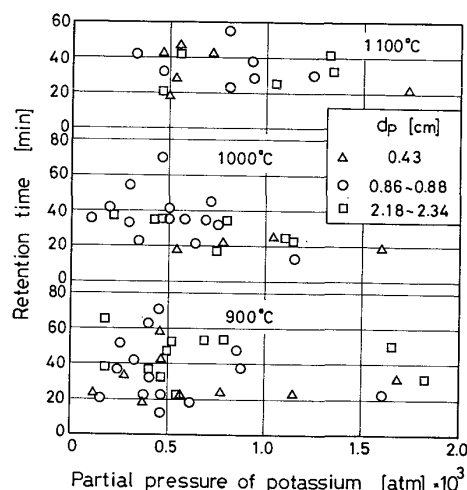


Fig. 5. Distribution of experimental conditions for potassium uptake by coke.

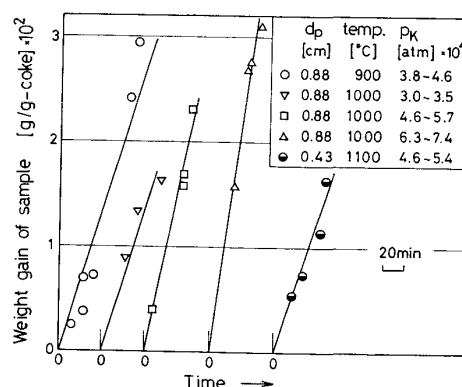


Fig. 6. Linear increase in weight of the samples with time at constant partial pressures of potassium.

した。実験値に関しては、破線で示したように、1100°C, $d_p=0.43$ cm の場合を除き、原点を通る直線関係があり、その勾配は、強い粒度依存性を有することが明瞭である。

コークス粒子の中央断面におけるカリウムの濃度分布を、Fig. 10, 11 に示す。分布の起伏が著しいのは、気孔のためであるが、断面周辺から中心に向かって、濃度が低下する傾向が明瞭である。カリウム濃度が高い場

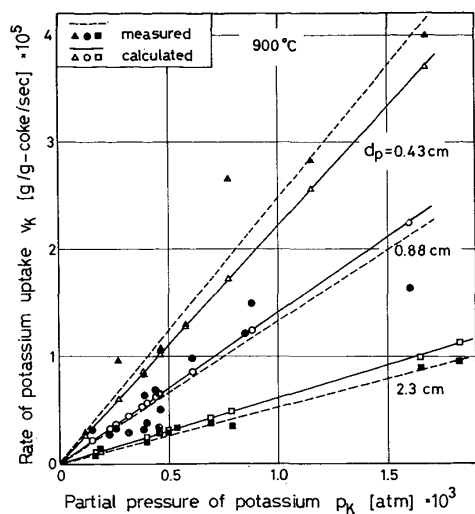


Fig. 7. Dependence of potassium uptake rate of coke on partial pressure of potassium at 900°C.

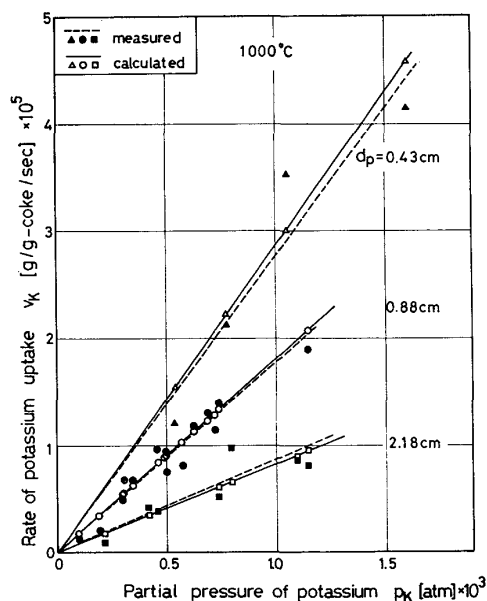


Fig. 8. Dependence of potassium uptake rate of coke on partial pressure of potassium at 1000°C.

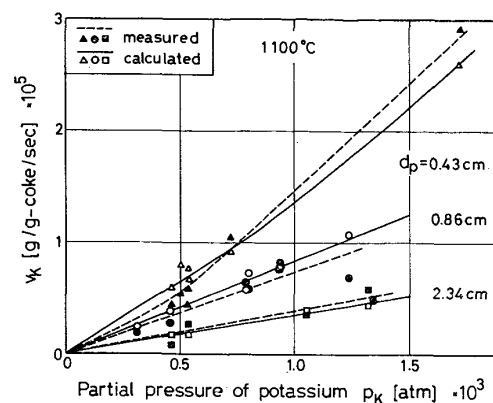


Fig. 9. Dependence of potassium uptake rate of coke on partial pressure of potassium at 1100°C.

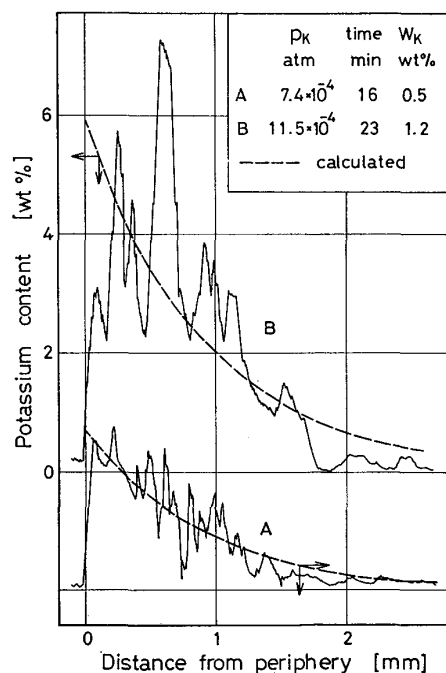


Fig. 10. Concentration profiles of potassium within the coke particles having taken up it at 1100°C, observed by EPMA. $d_p = 2.18$ cm

合、粒子表層部は非常に脆弱で、断面研磨の際に微量ではあるが、部分的に剝離した。粒子表面のごく近傍におけるカリウム高濃度組織の剝離は、この部分の濃度測定値を実際より低下させる。Fig. 10, B の場合、断面内部に認められる濃度の最大値は、この剝離の結果であり、見かけにすぎないと考えられる。なぜなら、真の最大値は、カリウムの放出による以外は考え難く、しかし、吸収過程後の試料冷却の迅速性および 1000°C における非常に小さいカリウム放出速度 (Fig. 4) より、放出はほ

とんどないと考えられるからである。また、 p_K および t の増大とともに、カリウム濃度は増大し、かつカリウムの侵透距離が増すことが明瞭である。Photo. 1 は断面の任意の点における気孔に挟まれた炭素壁のカリウム分布が一樣であることを示しているが、解体高炉から採取されたコークスに関する佐々木らの観察⁷⁾と一致する。以上の実験事実は、カリウム蒸気の粒径方向の細孔内拡散に対して、コークスが大きい抵抗を有するのに対して、局所的には炭素壁は極めて薄いゆえに壁に垂直な方向におけるカリウムの侵透は迅速であることを示す。

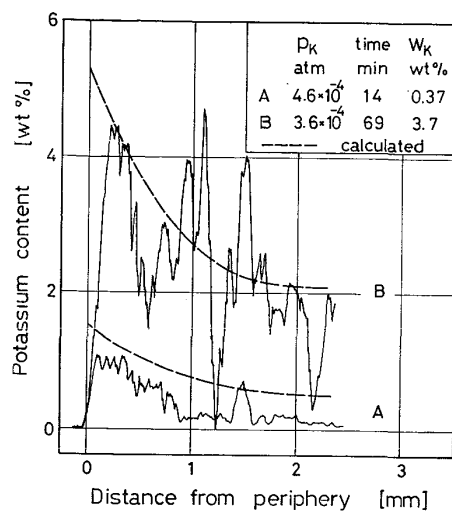
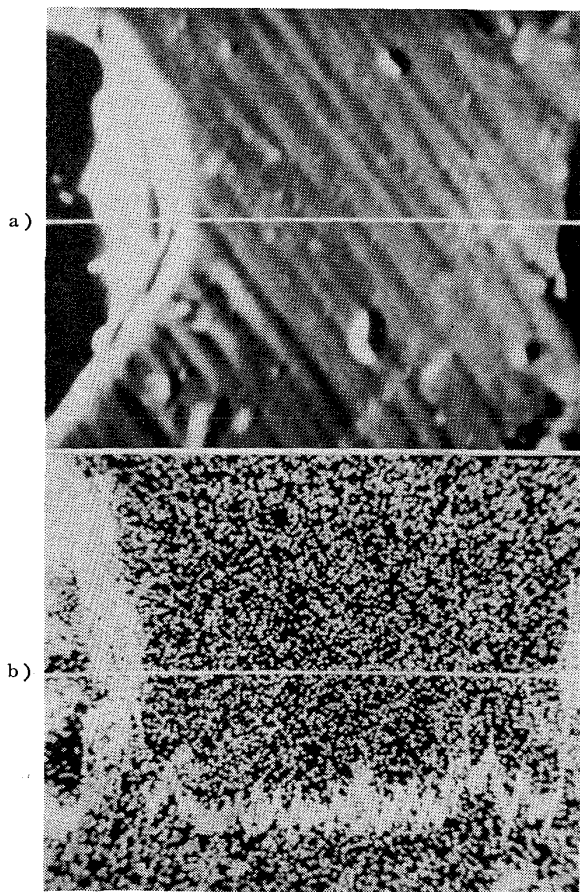


Fig. 11. Concentration profiles of potassium within the coke particles having taken up it at 1 000°C, observed by EPMA. $d_p=0.43$ cm



a) Microphotograph (x500)
b) EPMA photograph: K (x500)

Photo. 1. Distribution of potassium in carbon wall detected by EPMA.

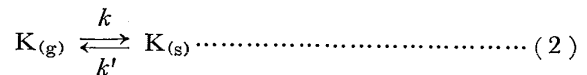
4. カリウム吸収過程の解析

上記の結果は、コークス粒子のカリウム吸収の主な素

過程がカリウムの細孔内拡散、および炭素壁への吸着および吸収を一まとめにした吸収反応であることを示している。そこで、つぎの仮定をおく：

- 1) 反応は一次可逆である、
- 2) カリウムはコークス内をガス拡散するが、粒子径方向における固体内拡散はない、
- 3) カリウムの有効拡散係数はカリウム吸収量に無関係である、および
- 4) 粒子境界抵抗は無視し得る。

仮定 1) より、反応は



と表される。平衡定数 K_e は

$$K_e = (C_s/C_g)_{eq} = k/k' \dots \dots \dots (3)$$

である。ここで、 C_g および C_s はそれぞれカリウムの気相および固相中濃度 (mol/cm³)、 k および k' はそれぞれ正および逆反応の速度定数 (s⁻¹) である。

コークス粒子内の気相および固相内のカリウム濃度の時間変化は、それぞれ

$$\varepsilon \partial C_g / \partial t = D_e \nabla^2 C_g - k(C_g - C_s/K_e) \dots \dots \dots (4)$$

$$\partial C_s / \partial t = k(C_g - C_s/K_e) \dots \dots \dots (5)$$

と表せる。ここで、 ε はコークスの気孔率、 D_e はカリウムの有効拡散係数 (cm²/s) である。 N_2 はほぼ 100% なので一定とし得る。細孔表面拡散を伴う場合の総括拡散流束は、Wicke らによれば、気相中の濃度勾配を用いて表される各拡散流束の和であるので¹⁸⁾、仮定 2) は吸着カリウムの表面拡散を排除しない。この場合には、式 (4) の D_e は表面拡散の寄与を含む。

式 (4)、(5) に含まれる定数 D_e 、 k および K_e を実験データに基づいて評価するのが本研究の課題である。このためには最小二乗法を用いるが、式 (4)、(5) をくり返し解く必要があるので、計算時間の短い解法を採用することが肝要である。一次可逆反応を伴う吸収過程に関しては、CRANK が解析解を得ているが¹⁹⁾、Wu らが指摘しているように²⁰⁾、實際上計算が煩雑である。Wu らは第一種境界条件の下で、ラプラス変換式からの逆変換を数値計算にて行う近似解法を提案しているが、なお 40 s ~ 3 min の計算時間を要する。これらの解法は時間的になお適当でないだけでなく、彼らの問題は試料中心における流束を零とする境界条件 (14) を含んでいない。しかるに、 C_g -分布に擬定常状態、すなわち、 $\partial C_g / \partial t = 0$ を仮定すれば、計算時間を大幅に短縮できる。コークス粒子を球に近似すると、式 (4) および (5) はそれぞれ

$$d^2y/dx^2 + (2/x)dy/dx - \phi^2y + (\phi^2/\alpha)z = 0 \dots \dots (6)$$

$$\partial z / \partial t = \alpha \phi y - \beta z \dots \dots \dots (7)$$

と書きかえられる。ここで、 y および z はそれぞれ気相のカリウムモル分率およびコークス単位質量当たりの吸収カリウムの質量 (g-k/g-coke) であり、

$$x = r/r_p \quad [-] \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\alpha = K_e P M_K / (\rho_a R_g T) \quad [-] \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\beta = k' = k/K_e \quad [s^{-1}] \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\gamma = (k/D_e)^{1/2} \quad [cm^{-1}] \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\phi = r_p \cdot \gamma \quad [-] \quad \dots\dots\dots (12)$$

である。 r_p はコークス粒子の球相当半径 (cm), r は粒子中心からの距離 (cm), P は気相の全圧 (atm), M_K はカリウムの原子量 (g/g-atom), ρ_a はコークスの見かけ密度 (g/cm³), R_g は気体定数 (cm³·atm/g-mol/K), T は温度 (K), t は吸収時間 (s) である。

初期および境界条件は

$$t=0: z=0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$x=0: dy/dx=0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$x=1: y=y_s=y_b \quad \dots\dots\dots (15)$$

与えられる。脚号 s および b はそれぞれ試料表面およびガス本体を意味する。

時間を差分化し

$$t_n = t_{n-1} + \Delta t \quad (n \geq 2, t_1 = 0) \quad \dots\dots\dots (16)$$

とする。 $t = t_{n-1}$ における $y = y(t_{n-1}, x)$ の計算には、式(6)において $z(t_{n-1}, x)$ を用い、 $t = t_n$ における $z = z(t_n, x)$ の計算には、式(7)において、 $t_{n-1} \leq t \leq t_n$: $y = y(t_{n-1}, x)$ とする。式(6)を解くと

$$y(t_{n-1}, x) = f(x) + (\phi/\alpha) \int_0^1 G(x, \xi) \cdot \xi \cdot z(t_{n-1}, \xi) d\xi \quad (n \geq 2) \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$f(x) = y_s \sinh(\phi x) / (x \sinh \phi) \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$G(x, \xi) = \begin{cases} \sinh\{\phi(1-x)\} \cdot \sinh(\phi\xi) / (x \sinh \phi) : 0 \leq \xi \leq x \\ \sinh(\phi x) \cdot \sinh\{\phi(1-\xi)\} / (x \sinh \phi) : x \leq \xi \leq 1 \end{cases} \quad \dots\dots\dots (19)$$

を得る。この解法においては、 $z(0, x) = 0$ であるが、式(17)から明らかなように、 $y(0, x) = f(x)$ である。これは、擬定常状態の仮定の結果であり、初期分布 $f(x)$ へのガスの瞬間的到達を意味する。反応のごく初期における挙動は把握できないが、この方法は、コークスの Boudouard 反応の解析におけると同様¹⁷⁾、現象の解析に十分適用できると考えられる。

$y = y(t_{n-1}, x)$ として、式(7)を t_{n-1} から t_n まで積分すると、時間 t_n における粒子内カリウム濃度

$$\begin{aligned} z(t_n, x) &= z(t_{n-1}, x) \cdot \exp(-\beta \cdot \Delta t) \\ &\quad + \alpha y(t_{n-1}, x) \cdot \{1 - \exp(-\beta \cdot \Delta t)\} \\ &= \alpha y_s \sum_{j=1}^{n-1} a_j \omega_j(x) \quad (n \geq 2) \quad \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

を得る。ここで

$$a_j = 1 - \exp(-\beta \cdot t_n) - Q_j \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$Q_j = Q_{j-1} + \pi_{j-1, n-1} \quad (j \geq 2, Q_1 = 0) \quad \dots\dots (22)$$

$$\pi_{j-1, n-1} = \sigma_{j-1, n-1} \{ \lambda^{n-j} \cdot \delta^{j-1} \quad (j \leq 2) \quad \dots\dots (23)$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{1, n-1} &= n-1 \\ \sigma_{2, n-1} &= (n-2)(n-1)/2 \\ \sigma_{j-1, n-1} &= \sum_{m_{j-3}=1}^{n-j+1} \sum_{m_{j-4}=1}^{m_{j-3}} \dots \sum_{m_1=1}^{m_2} m_1(m_1+1)/2 \end{aligned} \right\} \quad (j \geq 4) \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$\lambda = \exp(-\beta \cdot \Delta t) \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\delta = 1 - \lambda \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$\left. \begin{aligned} \omega_1(x) &= \sinh(\phi x) / (x \sinh \phi) \\ \omega_j(x) &= \phi \int_0^1 G(x, \xi) \cdot \xi \cdot \omega_{j-1}(\xi) d\xi \quad (j \geq 2) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (27)$$

である。

他方、時間 t_n における粒子のカリウムの吸収量 $W_K(t_n)$ (g-K/g-coke) は、 $z(t_n, x)$ を x について積分して

$$W_K(t_n) = 3\alpha y_s \sum_{j=1}^{n-1} a_j v_j \quad \dots\dots\dots (28)$$

により与えられる。ここで

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= 1/(\phi \tanh \phi) - 1/\phi^2 \\ v_j &= \int_0^1 v(x) \cdot \omega'_{j-1}(x) dx \quad (j \geq 2) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$\left. \begin{aligned} \omega'_1(x) &= \sinh(\phi x) / \sinh \phi \\ \omega'_{j-1}(x) &= \phi \int_0^1 G'(x, \xi) \cdot \omega'_{j-2}(\xi) d\xi \quad (j \geq 3) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$G'(x, \xi) = \begin{cases} \sinh\{\phi(1-x)\} \cdot \sinh(\phi\xi) / \sinh \phi & : 0 \leq \xi \leq x \\ \sinh(\phi x) \cdot \sinh\{\phi(1-\xi)\} / \sinh \phi & : x \leq \xi \leq 1 \end{cases} \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$v(x) = x - \sinh(\phi x) / \sinh \phi \quad \dots\dots\dots (32)$$

である。式(27), (30)の積分は、 $\phi < 5 \sim 10$ の場合、比較的精度がよく、計算時間が短い近似式に置きかえ得る。

5. パラメータの評価

上記の諸式に含まれる未知のパラメータは、 α , β および γ (ϕ を通じて) である。これらのパラメータを成分とするベクトル $\mathbf{x}$ の関係

$$E(\mathbf{x}) = \sum w(W_{K(m)} - W_K)^2 \quad \dots\dots\dots (33)$$

を最小にする $\mathbf{x}$ を求める。ここで、 $W_{K(m)}$ および W_K はそれぞれ測定値および式(28)による計算値であり、 w は統計的重みであるが、 $w=1$ とした。処理データは 1 温度 1 組、すなわち 900, 1000 および 1100°C に関し

て合計3組である。 $\Delta t = 1 \text{ min}$ として十分であつた。

x に関して、適当な初期値を用いると

$$dE(x)/dx = 0 \dots \dots \dots (34)$$

を満足する x の解が得られる。各パラメータの初期値を広範囲にわたつて10倍ずつ変化させて得られた解は必ずしも一致しない。通常行われるように、 $E(x)$ が小さく、かつ物理、化学的に妥当な解を選択した。パラメータ α および β に関しては、とくに注意する必要がある。たとえば、 900°C の場合、 $\gamma = 10^{1.079}$ を与えながら積 $\alpha\beta =$ 一定の関係を満足する K_e (α より得られる) $\geq 10^{7.62}$ および $\beta = k' \leq 10^{-5.77}$ なる解の組を与える初期値領域が存在した。この場合 β は極めて小さく、式(21)は

$$a_j = \beta t_n \dots \dots \dots (35)$$

になり、したがつて式(28)は

$$W_K(t_n) = 3\alpha\beta t_n \gamma_s \sum_{j=1}^{n-1} v_j \dots \dots \dots (36)$$

となる。式(36)は、 $E(x)$ の最小化においては α および β が積 $\alpha\beta$ として寄与することを示しており、上記の事情をよく説明する。この場合には、したがつて、 K_e に対しては最小値 $10^{7.62}$ 、 $\beta = k'$ に対しては最大値 $10^{-5.77}$ を採用するのが合理的である。同様のことは 1000°C の場合にも見られた。

Fig. 12 に、直接評価したパラメータに関しては実線で、これらの値から式(10)、(11)により間接的に求めたパラメータに関しては破線で示した。これらの値を用い

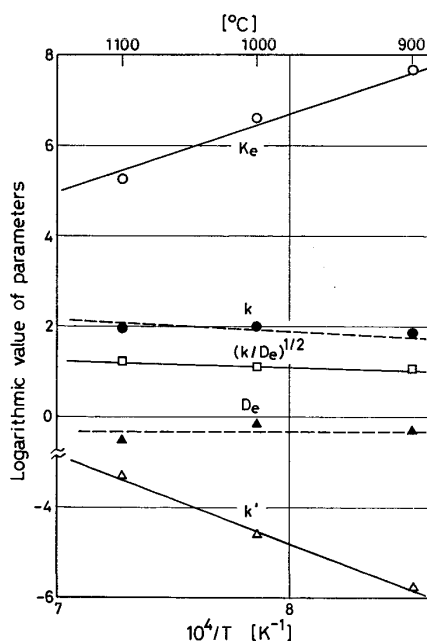


Fig. 12. Temperature dependences of the parameters. Solid lines: direct evaluation by the least square method, broken lines: indirect evaluation.

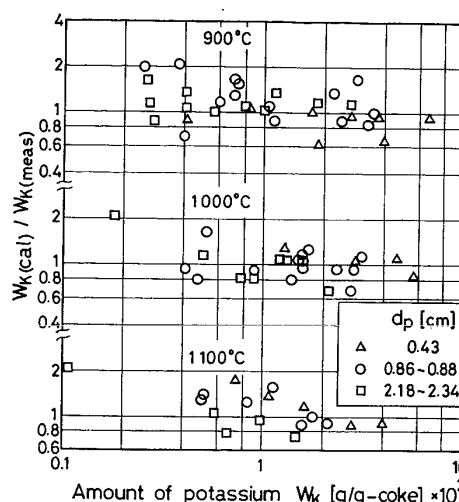


Fig. 13. Precision of calculated amount of potassium taken up, $W_{K(\text{cal})}$. W_K on abscissa = $W_{K(\text{meas})}$: experimental.

たときの式(28)の精度を Fig. 13 に示す。Fig. 12 は K_e および k' の温度依存性が他のパラメータに比し非常に大きいことを明らかにしている。換言すれば、カリウム吸収速度の温度依存性に影響をおよぼす決定的因子は、平衡定数および放出反応速度定数である。 k' の強い正の温度依存性は、コークスからのカリウム放出速度が高温ほど大きいことを意味するが、Fig. 4 に明らかなように、実際 1100°C における放出速度は $900, 1000^\circ\text{C}$ の場合よりかなり大きくなっている。各パラメータは

$$K_e = \exp(-16.054 + 3.933 \times 10^4/T) \dots \dots \dots (37)$$

$$k' = \exp(25.44 - 4.563 \times 10^4/T) \dots \dots \dots (38)$$

$$(k/D_e)^{1/2} = \exp(5.037 - 3.151 \times 10^3/T) \dots \dots \dots (39)$$

$$k = \exp(9.386 - 6.30 \times 10^3/T) \dots \dots \dots (40)$$

$$D_e = 0.463 \dots \dots \dots (41)$$

と表せる。吸収と放出反応の見かけの活性化エネルギーとして、それぞれ 5.24×10^4 および $38.0 \times 10^4 \text{ J/mol}$ を得た。

式(20)より算出したカリウムの濃度分布を Fig. 10 および 11 に示した。モデルは粒子内分布を比較的よく再現する。式(28)を吸収時間で除した平均吸収速度 v_K と p_K との関係を Fig. 7~9 に示した。 900 および 1000°C の場合、 v_K は p_K に対して直線関係をもつ。すなわち

$$\left(\sum_{j=1}^{n-1} a_j v_j \right) / t = \text{一定} \dots \dots \dots (42)$$

である。しかし、 1100°C の場合、上式の左辺は時間の関数となり、 v_K は p_K および t の両方に関係するので、とくに $d_p = 0.43 \text{ cm}$ の場合に明瞭のように、粒度が小さいほど直線から偏倚し、このようなプロットは意味を失う。高炉装入用の粒度の大きいコークスに関しては、

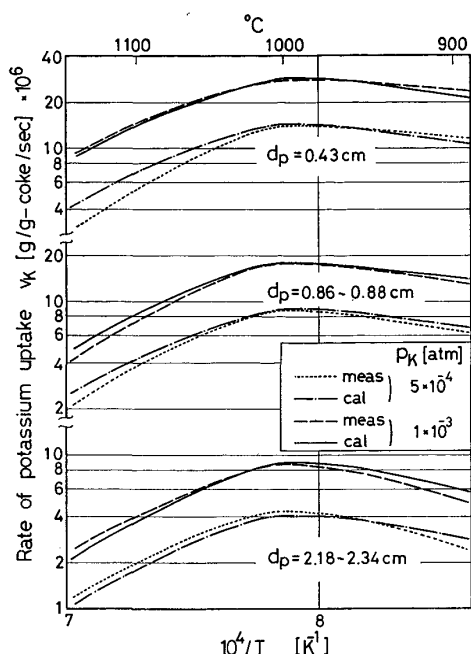


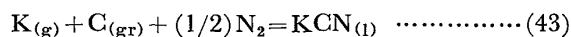
Fig. 14. Temperature dependence of potassium uptake rate of coke.

なお直線関係と考えてよい。

v_K の温度依存性を Fig. 14 に示す。 v_K は 1000°C 付近で最大値に達し、温度上昇とともに減少する。コークスは $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲において、潜在的に大きい吸収速度を有し、かつその傾向は粒度が小なるほど強いことが理解される。近藤ら¹¹⁾および張ら¹²⁾が示したカリウムによるコークスの劣化および細粒化が高炉で実際に生じているならば、カリウムの吸収とコークスの細粒化は互いに促進し合う結果、細粒化は加速度的に進行し得ることを、吸収速度の粒度依存性は示唆している。

6. コークス中のカリウムの存形態

N_2 - $K(g)$ 混合ガスと平衡する (C-K) 組成は平衡実験により確認すべきであるが、系統的な研究は行われていないようである。しかるに、平衡定数 K_e から平衡組成を推測するのは興味あることである。HAWKINS らは A- $K(g)$ 混合ガス中、 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ において生成するカリウム炭化物として、 C_8K 、 $C_{24}K$ および $C_{60}K$ を同定した²¹⁾。また近藤らは A- $K(g)$ 混合ガスとコークスの反応において層間化合物の生成を確認している¹¹⁾。本研究においては、このほか KCN 生成の可能性がある。カリウムと炭素の原子比 (K/C) で表した、 p_K と平衡する組成を Fig. 15 に示す。反応



の標準自由エネルギー変化 ΔG° は徳田らによると

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \{ a_{KCN} / (p_K a_C p_{N_2}^{1/2}) \}$$

$$= -46000 + 23.7T \quad \dots\dots\dots (44)$$

である²²⁾。式(44)において、C および KCN の活量 a_C および a_{KCN} を 1、 $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ として得た p_K - T 曲線 B および K_e より求めた $(K/C) = 1$ を表わす曲線 A は、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ においてほぼ一致する。反応(43)に関しては $(K/C) = 1$ であるから、曲線 A に対応する平衡組成を KCN としても不自然ではない。曲線 A が p_K の実験範囲を著しく越える 1000°C 以上の温度においては、曲線 A 自身に実証性がないので、A と B の比較は無意味である。 a_{KCN} が小さくなるにつれて曲線 B は下方に移動する。 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ においては、曲線 A および B より上の領域では KCN が、下の領域では p_K の減少とともにカリウム炭化物が主たる生成物になると推測される。 1000°C 以上の温度では、 p_K の実験範囲は炭化物生成領域に含まれる。以上の推測結果が真であるならば、吸収過程は上記化合物の生成過程となる。

KCN 生成が推測される領域については、反応(43)と同時に KCN の気化による炭素のガス化の可能性²³⁾ について検討しなければならない。なぜなら、KCN の蒸気圧は 1200 および 1300K においてそれぞれ 3.01×10^{-3} および $1.02 \times 10^{-2} \text{ atm}$ と高く²⁴⁾、他方本実験に用いたガスは KCN 蒸気を含んでいないからである。KCN が気化する場合、カリウム吸収後、 N_2 気流中でコークス試料は減量するはずである。しかし、Fig. 4 は KCN の生成が推測される 900 と 1000°C の場合減量がほとんどないことを示している。したがって、高々数 wt% の吸収過程においては、上記の可能性は否定される。曲線 A を定める K_e は、コークス試料の重量増がすべてカリウム吸収によるとした結果であるが、これを KCN に置きかえても、式(9)の M_K の値の変更を通じ

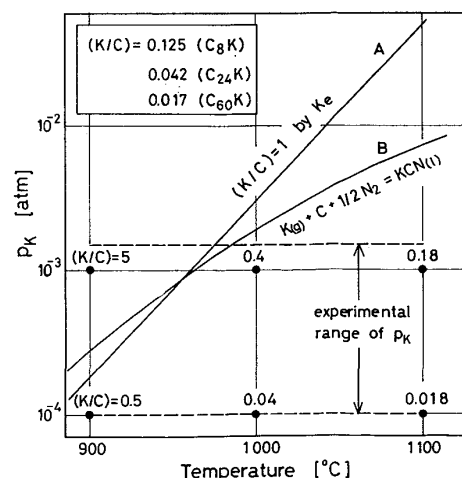


Fig. 15. Estimated chemical composition of coke at equilibrium with N_2 - $K(g)$ gas mixtures. (K/C) : atomic ratio.

て、 K_0 に26%の相対誤差を与えるのみで、曲線A、B間の相対関係はほとんど変化しない。

7. 結 言

$N_2-K(g)$ 混合ガスを用いて、カリウム分圧 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ atm, 温度 $900 \sim 1100^\circ C$ において測定したコークスのカリウム吸収の挙動は以下のように要約できる。

1) カリウム蒸気のコークス粒子内拡散抵抗が大きい
ため、吸収速度のコークス粒度依存性が強い。

2) 粗粒コークスほど粒子内カリウム濃度分布の不均
一性は著しく、カリウムは表層部に蓄積される。

3) 900 および $1000^\circ C$ において、吸収速度は吸収量
に無関係に一定で、カリウム分圧に比例する。

4) 吸収速度は $900 \sim 1000^\circ C$ においてかなり大きい
が、 $1000^\circ C$ 付近で最大に達し、温度上昇とともに減少
する。

5) コークスの炭素壁は極めて薄いので、壁内のカリ
ウム濃度は一様である。

吸収反応を一次可逆とし、カリウム蒸気の粒子内拡散
を考慮したモデルを用いて実験データを解析した結果は
つぎのように要約できる。

6) 総括吸収速度に関して適合させたパラメータの値
を用いると、モデルは総括吸収速度のみならず粒子内カ
リウム濃度分布をも比較的よく再現する。

7) 吸収速度の温度依存性を支配する決定的因子は、
カリウムの気-固平衡定数およびカリウム放出反応速度
定数である。

8) コークスは $800 \sim 1100^\circ C$ の温度範囲において
は、潜在的に大きい吸収速度を有するが、 $1200^\circ C$ 以上
の温度においては、放出反応速度定数の増大と吸収平衡
定数の減少により吸収速度は小さくなるとともに、潜在
的に大きいカリウム放出速度をもち、この傾向は温度上
昇とともに強くなる。

9) 吸収速度は、 $900 \sim 1000^\circ C$ においてはカリウム分
圧に比例するが、 $1100^\circ C$ においてカリウム分圧および
吸収時間の双方に関係し始める。

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) J. A. PEART, and N. STANDISH: Proceedings of the Symposium on "Alkalis in Blast Furnaces-State of the Art", (1973), p. 1-1
- 2) 児玉惟孝, 彼島秀雄, 高橋良輔: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 260
- 3) 城 博, 西 徹, 仲摩博至: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 261
- 4) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62(1976), p. 547
- 5) 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
- 6) 館 充, 桑野芳一, 鈴木吉哉, 張 東植, 呉 平男, 松崎幹男: 鉄と鋼, 62(1976), p. 495
- 7) 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
- 8) 板谷 宏, 福武 剛, 岡部俠児, 長井 保: 鉄と鋼, 62(1976), p. 472
- 9) 田口整司, 小坂橋寿光, 稲谷稔宏, 高田至康, 植谷暢男, 高橋洋光, 奥村知男, 田川義輝: 鉄と鋼 63(1977), A71
- 10) D. W. R. GEORGE, and J. A. PEART: Proceedings of the Symposium on "Alkalis in Blast Furnaces-State of the Art", (1973), p. 4-1
- 11) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64 (1978), A13
- 12) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 65(1979), p. 479
- 13) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 65(1979), p. 488
- 14) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1509
- 15) P. L. WALKER, M. SHELEF, and R. A. ANDERSON: Chemistry and Physics of Carbon, 4(1968), p. 287
- 16) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1081
- 17) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 64(1978), p. 187
- 18) E. WICKE, and R. KALLENBACH: Kolloid-Zeitschrift, 97(1941), p. 135
- 19) J. CRANK: The Mathematics of Diffusion, (1956, Oxford) p. 124
- 20) Y-T. WU, V. ZAKIAN, and D. J. GRAVES: CES, 31(1976), p. 153
- 21) R. J. HAWKINS, L. MONTE, and J. J. WATERS: Ironmaking and Steelmaking, (1974), 3, p. 151
- 22) 徳田昌則, 大谷正康: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 32(1976), p. 119
- 23) 徳田昌則: 私信
- 24) W-K. LU: Proceedings of the Symposium on "Alkalis in Blast Furnaces-State of the Art", p. 2-1