

(7) 水素-水蒸気によるコークスのガス化速度

北海道大学工学部 ○柏谷悦章 山下一紀(現三菱金属) 石井邦宜

1. 緒言 最近の高炉操業においては、水蒸気や微粉炭を吹き込み、 H_2 を導入して炉況の安定化をはかる場合が多い。このとき、化学保存帯より下部の領域では、水性ガス反応が炉内反応に大きな役割を果たしているものと思われるが、その詳細はわかっていない。本報告では、コークス-鉄鉱石混合層におけるガス化と還元反応の相互作用を調査するための予備段階として水性ガス反応の速度論的解析を行った。

2. 実験方法 Fig.1 に実験装置図を示す。 H_2O 添加法として、予め流量制御した H_2 と O_2 を白金触媒を用いて反応($H_2 + 1/2O_2 = H_2O$)させる方法を用いた。また、 H_2O 生成以後の配管は全て120℃の恒温槽に収納した。これにより、高濃度(H_2O 60%以上)にいたるまで脈動もなく H_2O を含むガスを安定して流すことができた。反応は四重極質量分析計(QMS)を用いたガス分析法で追跡した。試料は、製鉄用コークス(9~16mesh)10grを用いた。温度は1000~1400℃、全ガス流量は2000Ncc/minとした。

3. 結果と解析 Fig. 2は測定結果の一部である。反応量は H_2O 濃度が高いほど多い。しかし、同じ H_2O 濃度でも H_2 濃度によってガス化量が異なり、 H_2 は水性ガス反応に対して抑制効果を持つようにみえる。また、 H_2 濃度を2~5%に揃え、 H_2O 濃度を変えてガス化量を測定した実験では、 H_2O が約40%を越えるとガス化の初期速度は H_2O 濃度に比例せず、ガス化効率が悪くなった。このことは、 H_2O も反応抑制効果を持つことを示唆している。

以上の結果をもとに、反応速度解析を試みた。反応率の表式として、Langmuir-Hinshelwood型の速度式を用い、まず、コークスの濃度(重量)が反応速度におよぼす影響について検討した。このとき、総括の速度式は(1)または(2)式である。

$$dW/dt = -kW_0 \quad (1), \quad dW/dt = -kW \quad (2)$$

$$k = k_1 \cdot P_{H_2O} / (1 + k_2 \cdot P_{H_2O} + k_3 \cdot P_{H_2} + k_4 \cdot P_{CO}) \quad (3)$$

ここで、 W_0 : 初期試料重量、 W : 時間 t における重量。検討結果をFig. 3に示す。反応率35%程度までは、(1)式と(2)式による差は小さい。以後簡便さの点から、解析には(1)式を用いることにした。反応は固定層として解析した。Fig. 2の実線はフィッティングによってもとめたパラメータによる計算値を表す。計算は高 H_2O 濃度までよくあっており、(1)、(3)が本実験によく適合することがわかる。

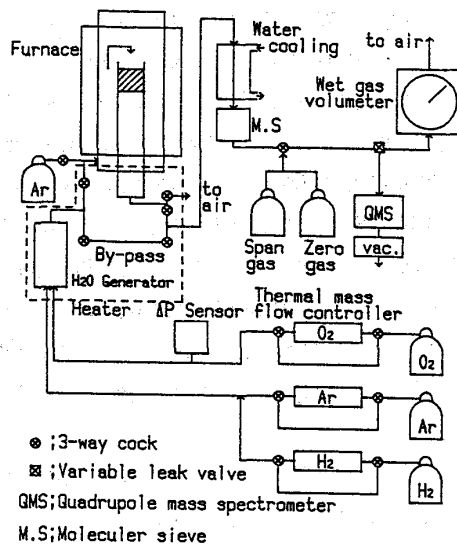


Fig.1 Experimental Apparatus.

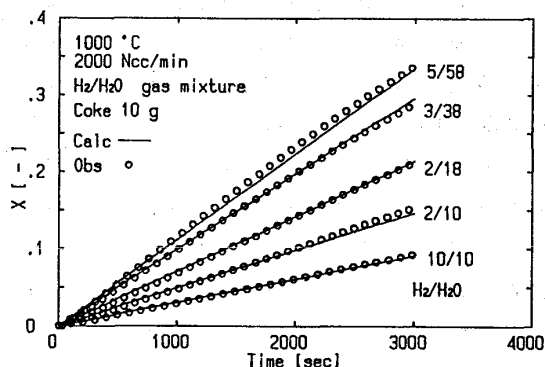


Fig.2 Fractional Gasification of Coke with Ar- H_2 - H_2O Mixtures.

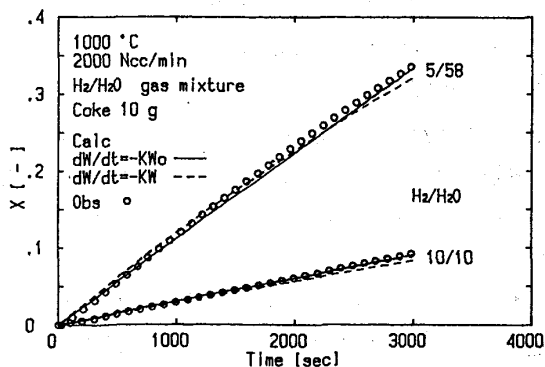


Fig.3 Adaptability of Rate Equations.