

H₂Oによるコークスガス化反応における反応の種類

柏谷 悦章*・石井 邦宜*

The Kinds of Reactions in Coke Gasification by H₂O

Yoshiaki KASHIWAYA and Kuniyoshi ISHII

Synopsis : Recently, in order to stabilize the blast furnace conditions, the vapour and/or pulverized coal are injected into blast furnace. The concentration of H₂ in blast furnace increases above 8% in such a circumstance. Then it is so important to understand H₂ behaviour in blast furnace.

In this study, gasification reaction of metallurgical coke by Ar-H₂-H₂O mixtures at 1273, 1473 and 1673K has been investigated. The measurement of reaction rate was carried out with gas analysis method using both of Quadrupole Mass Spectrometer (QMS) and Infrared gas analyser. The gas analysis method is so useful for not only the quantifying the reaction rate but also the estimating the kinds of reactions occurring in H₂O-coke gasification. The consideration of the kinds of reactions were made by using the thermodynamic characterization of produced gas composition and the variation of the amount of each produced gases (H₂, CO, CO₂) according to reaction temperature. The kinds of reactions in the region above 1273K were elucidated.

In coke gasification by H₂O, main reaction is water gas reaction I. The generation of CO₂ is caused by water gas reaction II and the possibility of water gas shift reaction is very low. Further, owing to produced CO₂, Boudouard reaction occurs and it becomes prominent in high temperature range.

Key words : metallurgical coke ; gasification by H₂O ; gas analysis ; water gas reaction ; water gas shift reaction ; Boudouard reaction.

1. 緒言

高炉の化学保存帯より下部の領域では、還元反応とその生成ガスによるガス化反応の組み合わせにより適正な反応率分布と温度分布が維持される、いわゆる自己調整反応が存在する。このときブドワール反応よりも低温から反応が開始し、かつ進行も速い水性ガス反応が大きな役割を果たしているものと思われる。事実、最近の高炉操業においては、水蒸気や微粉炭を吹き込み、H₂を導入して炉況の安定化をはかる場合が多い。

さらに、コークス-鉄鉱石混合層では、ガス化反応と還元反応の相乗的促進効果が認められており¹⁾、反応ガスにH₂を添加した場合には、水性ガス反応がこれに関与していることも考えられる。還元ガスに、H₂を添加した場合の還元促進効果は、H₂OのH₂への転換反応によると考えられているが、水性ガスシフト反応と水性ガス反応のどちらが主体であるかは、いまだに未解決である。

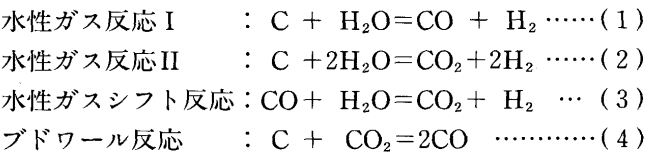
水性ガス反応の速度や機構に関して多くの研究があるが、大部分は、各種のチャー²⁾³⁾やグラファイト^{4)~7)}を対象としたもので、コークスを用いた実験は少ない。宮坂ら⁸⁾は小粒状のコークスをN₂-H₂O、H₂-H₂O混合ガスと反応させ、H₂は反応速度に影響しないと報告している。また、高谷らは⁹⁾白金バスケットを用いた実験から、H₂は反応速度を抑制する

ように働くと報告している。このように、これまでの報告の間には多くの不一致が存在する。また、各ガスの反応抑制効果の有無のみならず速度式の型、反応機構などのような、非常に本質的事項に関しても異なっている。これらの違いは、実験方法や試料の違いだけによるのではなく、解析にあたって、ガス化反応を構成する基本反応をどのように組み合わせるかということから生じている。コークスを単純化して純炭素とみなした場合でも、C-H₂O系の反応には、幾種類かの反応が同時に生起しており、これがどのように連鎖して生じているかについての認識が研究者によりバラバラであるということから生じる。

マクロな反応系においてどのような反応が生じているかを明らかにするためには、正確なガス分析が有効である。多くの報告が、熱天秤による重量減少だけに基づいて、C-H₂O系の反応を論じている中で、J.Gadsbyら²⁾、F.J.Longら³⁾は、ガス分析も併せて行い、複雑な反応系の考察を詳細に行っている。しかしながら、当時(約50年前)のガス分析技術では、精度を上げるために多くの試料量(反応生成ガス量)を必要とした。このため彼らのコークス充填層の高さは約10cmにも達した。このとき彼らは、解析にあたって層内の温度分布を考慮したものの、充填層内のガス組成分布、すなわち反応率分布を考慮していない。

実際の水蒸気と炭素の反応は単純ではなく、J.Gadsbyら

によれば、以下の反応の組合せによると考えられる²⁾。



J.Gadsbyらは、973～1123KのC-H₂O系の反応において、CO₂ガスは、水性ガスシフト反応(3)によって生成するとしている。しかしながら、水性ガス反応Ⅱ(2)については、実際に存在するのか否かほとんど検討されておらず、その後の他の研究者らによってもほとんど触れられていない。

上記のような反応の組合せからみて、速度解析にあたっては、反応量ばかりでなく、反応に関与する各種ガスの組成変化の情報が不可欠である。本研究では、高炉炉内における要素反応研究の観点から、1273～1673Kのコークス-H₂O間の水性ガス反応について、小粒コークスの小型充填層を用いて、反応過程をガス分析法により定量調査した。この結果をもとに、反応過程の熱力学的な特性を明らかにし、上記の(1)～(4)の反応がどのように、関連して生じているか考察した。

2. 実験方法

2・1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。反応ガスは、各成分を熱質量型流量調節器(MFC)でそれぞれ所定流量に調整してから混合した。反応ガスがH₂-H₂O混合ガスでも、生成ガス中には、CO、CO₂が含まれるので、分析計(四重極質量分析計(QMS)および赤外線分析計)の較正のために、COとCO₂用のMFCが用意され、by-passにおいて使用出来るようになっている。

H₂Oガスの発生法には、予め流量制御したAr-H₂混合ガスとO₂ガスを、白金触媒によって直接反応(H₂+1/2O₂=H₂O)させる方法を採用した。H₂O発生管はアルミナ製で、内部

にガス混合器と白金アスベストを組み込んだ単純な構造をしている(Fig. 2)。燃焼をすみやかにスタートさせ、かつ生成したH₂Oガスを凝縮させないために、アルミナ管の外側にはヒータを巻いた。

Fig. 3 は、これによって発生したH₂Oガス量を、乾燥後ガス流量(リービヒ冷却管で予除湿後モレキュラーシーブ(3A)で乾燥し、基準湿式流量計で測定)の変化分として表したものである。測定開始から、約6 min後にO₂ガスを添加した。O₂を最初に添加するときは、H₂O発生管内の熱不足のため、反応開始が若干遅れる。このとき、短時間ではあるが、未反応のO₂が乾燥ガス中に残留し、これによる増量のため全ガス流量曲線は若干オーバーシュート気味となる。しかしながら、その後は、O₂流量の変化に応じて流量が変化し、乾燥後の流量は、O₂流量の2倍量減少しているのがわかる。乾燥ガスをQMSで分析した結果、O₂は検出されず、完全に消費されていることがわかった。

H₂O発生器以降の配管は、炭材と反応したのちの排ガスを乾燥するためのリービヒ冷却管に通すまで、全て400Kの恒温槽に収納した(Fig. 1 中に、太線で囲み、'Air bath'と示した)。これにより、高濃度(80%H₂O以上)にいたるまで脈動もなく、H₂Oガスを含む混合ガスを安定して流すことが出来た。

ガス分析器には四重極質量分析計(QMS)を用いた。一台の装置で多成分のガスを分析でき、特にH₂のような軽い分子の検出感度が高く、本研究には適している。これを定量目的に用いる場合、ピーク強度に対する被検ガスの組成や

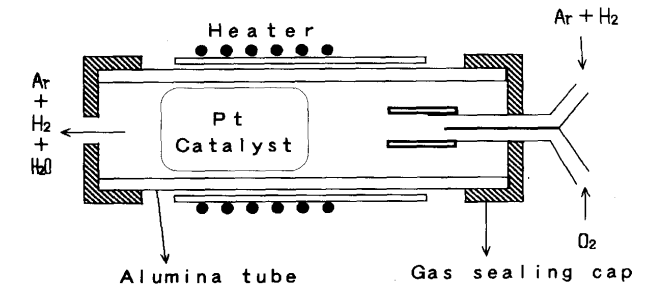


Fig. 2. Scheme of H₂O generator.

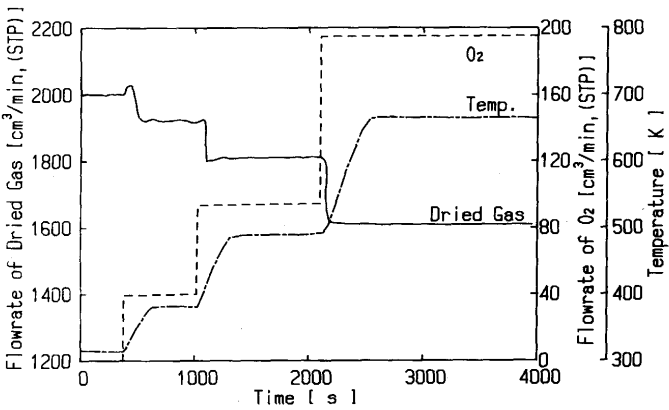


Fig. 3. Change of dried gas flowrate, when water was produced using H₂O generator.

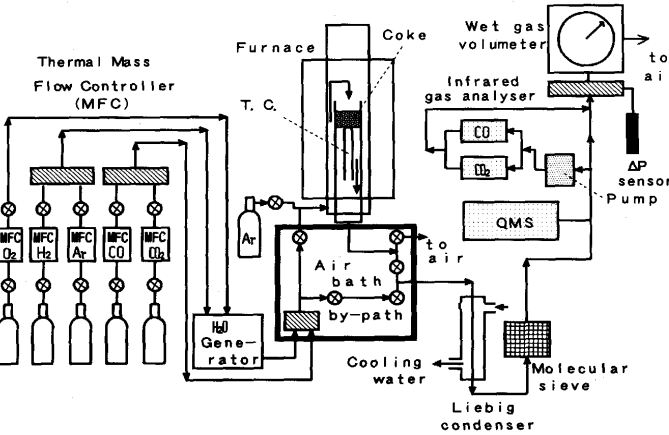


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

分析部へのガス導入圧力の変動をキャンセルするため、流量既知の内部標準ガスを用いた¹⁰⁾。今回は希釈ガスArをその目的にあてた。生成ガス中のH₂Oガスは、QMSの感度を低下させるため、リービヒ冷却管とモレキュラーシーブ(3A)を用いて2段に乾燥してから分析した。このとき、H₂O流量はH₂バランスから決定した。また、ガス分析器としてCOとCO₂の2台の赤外線分析計を同時に使用した。COやCO₂濃度が高い場合、赤外線ガス分析計の方が、より高い精度で定量出来るからであり、本実験では、これら二つの分析計を適宜組み合わせ使用した。なお、MFCを含めた実験装置全体の温度変化を最小に保つことで、どちらの分析計の精度もカタログ値よりも向上し、精度±0.1%程度まで高めることが出来た。分析計を通過したガスは、最後には基準湿式流量計に集められ、ここで、再び全流量が測定された。この値は、温圧補正を施して質量流量に換算された。このように、反応炉入口と出口のガス流量差からも、コークスのガス化量が測定されるシステムとなっている。

反応炉およびルツボの形状は、前報¹¹⁾と同様である。

2・2 実験手順

試料層をつばを反応管内にセットし、系内を真空引きしてガス漏れの無いことを確認する。試料層にパージ用のArガスを流して、所定温度まで加熱し、保持する。同時に、bypassにおいては、MFCによって標準ガスを調整し、分析計の検定を行い、各成分についての検量線を作成する。つぎに、所定混合比の反応ガスが得られるように、ArおよびH₂ガスの流量を調整する。ガス流量が安定したところで、Ar-H₂混合ガスにO₂を添加する。H₂O発生器においてH₂Oガスが定常的に生成したことを確かめてから、主経路に切り替え、反応開始(t=0)とする。パージ用のArと反応ガスが入れ替わるまでに、約40sを要するため、その間定常的な反応速度を示さない。排ガス組成、温度、基準湿式流量計の液温と周回時間および大気圧などのデータは、コンピューターで1sに1回収集し、平均化処理したのち、ガス濃度、反応率、反応速度、などとして指定時間間隔で出力させた。反応終了後、再度ガス流量およびガス分析計の較正を行い、それらの時系列変化が補正された。総ガス化量として、ガス分析、基準湿式流量計による全流量の変化および反応後の重量測定(揮発分の影響を補正)に基づく三つの値が求まる。本実験の場合、前二者が重量変化値と0.5%以内の差で一致した時を成功実験とし、ガス分析による結果を解析に用いた。

2・3 実験条件

反応ガス流量は、2000cm³/min(STP)(空塔速度10.6cm/s)を標準とし、一部の実験では、流量を増減させ、固定層としての特性について検討した。同様の検討は、試料層高を倍に変化させても行った。このとき、試料コークス量は10g(層厚60mm)とした。また、試料の組成、形状は前報¹¹⁾と同様である。温度は、高炉の化学保存帯より下部の領域を

想定して、1273K、1473K、1673Kの3水準とした。ガス組成は、H₂/H₂Oを変え、H₂O 78%まで実験した。

3. 結果と考察

3・1 ガス組成変化

Fig. 4は、ガス組成変化の一例を示したものである。QMSによるH₂の分析値には不規則なリップルが存在する。これは、QMSのイオン化源に用いたタングステンフィラメントが、H₂の吸収・放出を繰り返すために生ずるものである。その間隔は、10s~60sの不規則なもので(強度は、H₂の出力値に対して約8%程度)、これに対して、コンピューターによるサンプリングは、約1sに1回であるため、H₂の分析値には、比較的長い周期の変動が存在する。しかしながら、H₂のリップルも本来分析管内に導入されたH₂からもたらされるもので、その平均値は、目的とするH₂そのものの量に比例している。

反応生成ガスの時間変化は、まずH₂、COガスの発生が先行し、CO₂の発生はやや遅れる。この原因として、二つの原因が考えられた。

①CO₂の発生量が少ないため、脱水用のモレキュラーシーブに吸着し遅れが生じたり、配管内のガス流れの影響などの実験装置上の問題による。

②反応機構が、CO、H₂生成と、CO₂生成において異なる。

①の可能性を確認するため、混合ガス(45%Ar-40%CO-10%H₂-5%CO₂)をガスタイトシリンジ(5ml)によって、配管内に注入した。各ガスの分析計への到達時間はほぼ同時であったため、Fig. 4に示されるようなCO₂の遅れは、配管系によるガス流れの影響ではないと思われる。

CO₂の遅れは、②で示される、H₂、COガスの発生機構とは異なることを意味するものと思われるが、詳細については、後述するとともに、反応機構の解明および速度解析を行った次報¹²⁾において述べる。

3・2 ガス化曲線とガス化速度

Fig. 5は、1273、1473および1673Kにおいて、Ar-2%H₂-

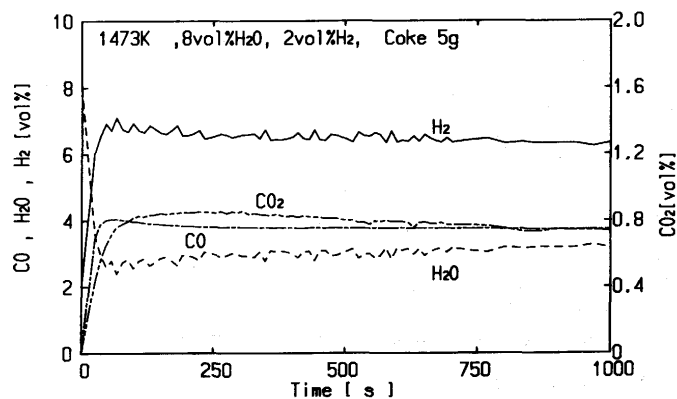


Fig. 4. Variation of produced gas composition obtained from gas analysis method.

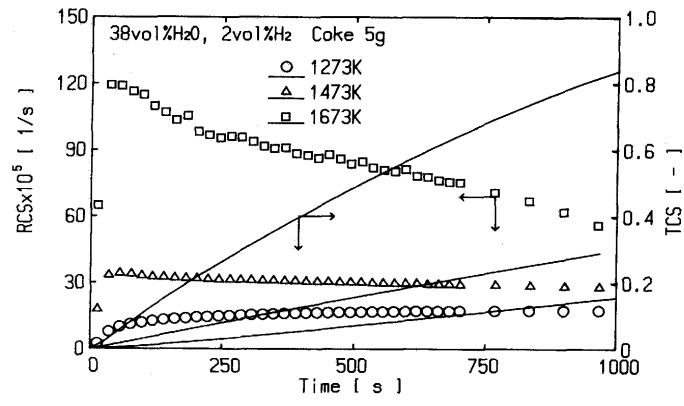


Fig. 5. Comparison of gasification rate (RCS) and gasification degree (TCS) among different temperatures.

38% H_2O , 2000 cm^3/min (STP), コークス 5g の場合について、ガス組成変化から求まる層平均ガス化速度(RCS: [1/s]), (5)式と層平均ガス化率(TCS: [-], (6)式)の時間推移を示したものである。

$$RCS = \frac{([CO]_{out} - [CO]_{in}) + ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in})}{12 / (22414 \cdot W_0)} \quad (5)$$
$$TCS = \sum RCS \cdot \Delta t \quad (6)$$

ここで, [CO], [CO₂]: CO, CO₂の流量(cm^3/s (STP))
添え字in, out: 試料層の入口, 出口を表す
W₀: コークス中初期固定炭素量(g)
 Δt : 時間間隔(s)

Ar-H₂-H₂O系のRCSは、ほぼ同じ濃度の酸化性ガスCO₂を含むAr-CO-CO₂系に比べ1273Kで約4倍、1673Kで約1.4倍¹¹⁾と低温ほどガス化速度の差は顕著である。反応の速い1673KにおけるRCS曲線は、反応初期の値が大きく、時間とともに減少して一定値を示さない。RCS曲線の形状は、反応速度の大きさに影響される。その理由は以下のように考えられる。

①充填層全体の反応率は未反応率に比例するため、厳密には反応時間の経過とともに見掛けの反応速度RCSは減少する。したがって、同じ時間で比較した場合、反応速度が大きいほど、その減少率大きい。

②コークス中の炭素は、その結晶化度によって反応性が異なるため¹¹⁾、実験初期には、反応性の高い無定形炭素の反応割合が高く、反応の進行とともにその割合が変化する。

反応が速い場合には、定常的な反応速度を定義しにくい。上記のような理由で、反応の極初期で、ガスの切り替えの影響が無い部分(約60~100s)をその条件における反応速度として採用し、以後の解析に用いた。また、反応中一定の反応速度を示す場合には、その値を用いた。

3・3 層平均ガス化速度におよぼすH₂とH₂O濃度の影響

Fig. 6は、層平均ガス化速度(RCS)および層平均ガス化率(TCS)におよぼすH₂濃度の影響を表したものである(1273K, 8% H_2O)。H₂濃度が増加するにつれ、RCS, TCSが減少

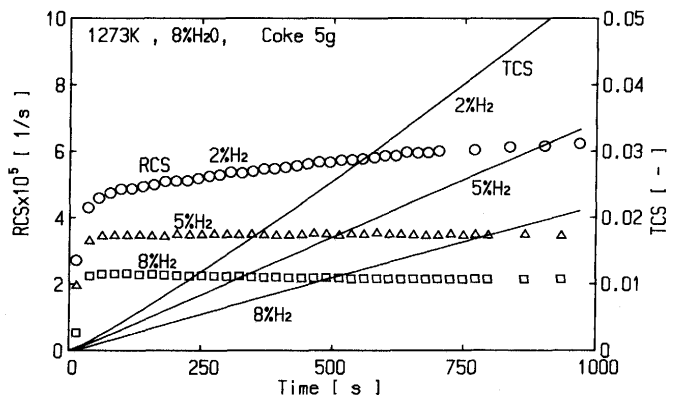


Fig. 6. Effect of H₂ concentration on gasification reaction.

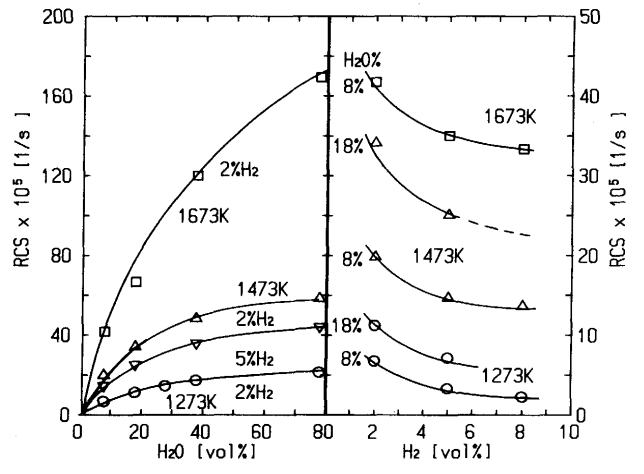


Fig. 7. Comparison of RCS among different experimental conditions.

している。

一方、Fig. 7は、実験条件の違いによるRCSの変化を、反応ガス濃度(H₂, H₂O)によって示したものである。RCSは、H₂O濃度が約10%程度までは、濃度に比例して増加するが、10%以上の高濃度になると、H₂Oの増加率に比例せず、H₂Oにも抑制効果が存在することを示している。このように、H₂, H₂Oガスともなんらかの意味で、ガス化反応に対して抑制効果を持つことがうかがえる。

3・4 層高の影響

Fig. 8は、試料層の高さを2倍(60mm)にした場合の実験結果である。丸印(○)が層高60mm、三角印(△)が、層高30mmの実験である。層高が2倍(試料重量が2倍)となっても層平均のガス化速度(RCS)は、2倍にはならず、ほんの16%程度の増加に留まっている。これは、層内のガス組成変化(H₂の増加とH₂Oの減少)が大きく作用しているためであると考えられる。

J.Gadsbyら⁴⁾が用いた試料層の層高は、10cmであった。また、F.J.Longら³⁾の実験もそれと同程度と考えられ、固定層としての解析が不可欠であったと思われる。

なお、Fig. 8における実線は、本研究における固定層の計算結果であり、実測値によく合っている(速度解析および使

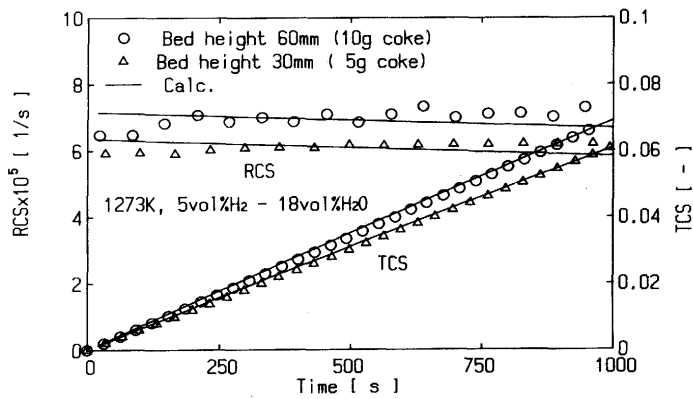


Fig. 8. Effect of bed height on bed averaged gasification rate (RCS).

用した速度定数については、次報¹²⁾において詳細に述べた)。

3・5 各反応の自由エネルギー変化によるガス化性向の考察

上述したように、H₂Oによるガス化反応では、その生成物として、H₂, CO, CO₂のガスが生成するため、多くの反応(反応(1)~(4))が存在する。Ar-H₂-H₂O系のガス化性向を調査する一助として、排ガスからみた反応の熱力学的検討を行った。Fig. 9に各反応の自由エネルギー変化($\Delta G = \Delta G^\circ + \ln K_p$, K_p : 反応のガス比)の時間推移を示す。各反応の標準生成自由エネルギー ΔG° の算出には、JANAFの熱力学データ¹³⁾を用いた。反応のごく初期を除いて、 ΔG は大きな時間変化を示していない。ブドワール反応は、-80~-110 kJ/molの間にあり、排ガスはガス化能力を有している。水性ガス反応IとIIは、1673Kの高温になり反応が速くなると、いずれも、-40~-70 kJ/molへと平衡に大きく近づいている。

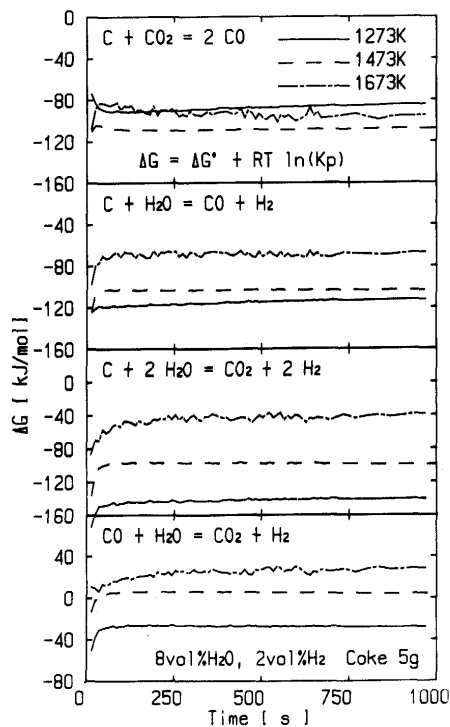
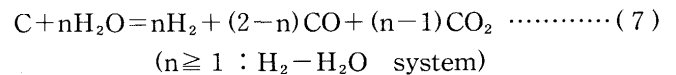


Fig. 9. Variation of ΔG of four kinds of reaction.

一方、水性ガスシフト反応は、平衡値を越えて正の自由エネルギー変化を示している。これは、CO₂の生成が水性ガスシフト反応を経由せずに生起していることを示している。つまり、CO₂の生成は、水性ガス反応IIによって生成していることを意味するものと思われる。

Fig.10は、各反応の標準生成自由エネルギー(ΔG°)の温度変化を示したものである。単純に熱力学的な性向を比較した場合でも、水性ガスシフト反応が他の三つのガス化反応に較べて、高温になるほど生起しにくいことがわかる。また、J.Gadsbyら²⁾, F.J.Longら³⁾が実験した温度範囲(973~1123K)が、本実験の温度範囲と比較して、水性ガスシフト反応が生起し易い条件にある。水性ガスシフト反応は、一見、気相-気相反応であるが、ほとんど固体上の活性点を媒介にして進行するものと考えられる。コークスの場合には、活性な炭素が吸着点となり、酸化性のガス(H₂O)がその吸着点に吸着したとき、炭素の移動(固相から気相への移動)を伴わない単独の水性ガスシフト反応が生起する可能性は、低いものと思われる。

見掛けの反応経路を含めて、H₂Oによるガス化反応は以下の反応式で書き表すことができる。



(7)式において、H₂-H₂O系の反応では、 n は、1以上であり、 $n=1$ のとき水性ガス反応I、 $n=2$ のとき水性ガス反応IIを表す。また、 $n=0$ のときは、CO-CO₂系の反応でブドワール反応を表す。(7)式を仮定したとき、反応層出口のCO, CO₂から、 n の値は次のように表される。

$$n = (2 \cdot CO_2 + CO) / (CO_2 + CO) \quad \cdots \cdots (8)$$

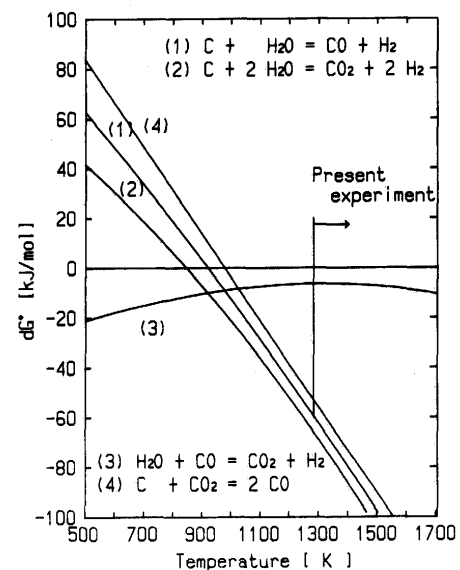


Fig. 10. Comparison of ΔG° among three kinds of gasification reactions and water gas shift reaction.

Fig.11は、種々の実験条件について、 n の値を求めプロットしたものである。 n の値は、全ての条件で1以上であることから、大部分が水性ガス反応Iであり、ある割合で水性ガス反応IIが生起していることを示す。また、 CO_2 が存在すると、必然的にブドワール反応が生じ、排ガス組成における CO_2 量は、実際に生成した CO_2 量より少ないと考えられる。したがって、実際の n 値はさらに大きい(水性ガス反応IIの割合が大きい)ものと思われる。事実、温度が高くなるにしたがって n 値が低くなり、ブドワール反応の影響が大きいことを示している。1673Kの反応では、ブドワール反応の速度は非常に速く、生成した CO_2 は、ほとんどCOに転換されるため、 n の値が1に近づいているものと考えられる。

Fig.12は、排ガス組成におけるCO、 CO_2 濃度を、反応温

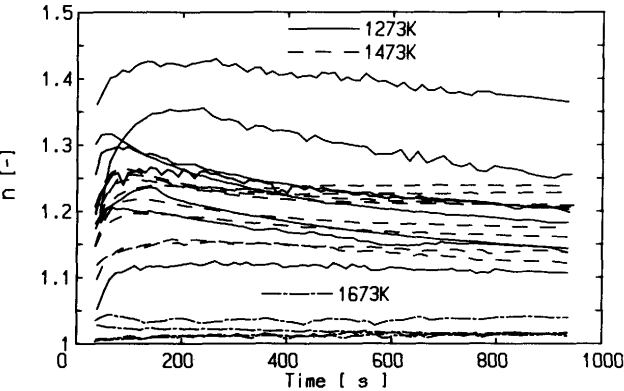


Fig. 11. Variation of n -value according to different experimental conditions.

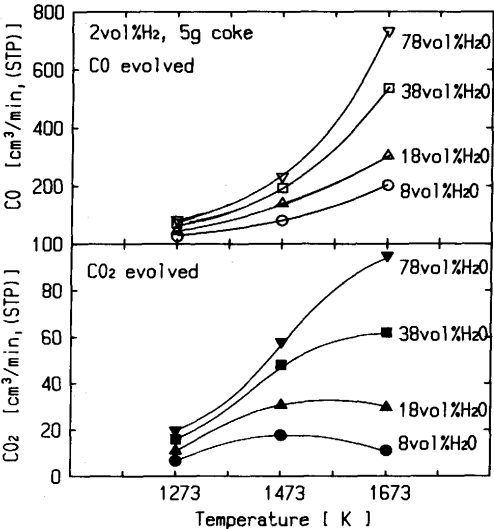


Fig. 12. Variation of evolved CO and CO_2 with elevated reaction temperature.

度に対してプロットしたものである。発生したCOガス量は、反応温度が上がるに従って、増加している。しかしながら、発生 CO_2 ガス量は、1273~1473Kの間では増加しているが、1473~1673Kの間で減少するかまたは増加傾向が鈍化している。この温度でブドワール反応が非常に速いことを示すものと思われる。

4. 結言

本研究では、小粒コークスの充填層を用いて、 $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系のガス化速度を測定した。

H_2O によるガス化反応は、多反応同時並発反応であり、関係する分子種も多く複雑である。しかしながら、ガス分析を併用した実験によって、排ガス組成の熱力学的特性や実験条件による変化などから、どのような反応が存在しているか推定出来た。これらのことから、次のような知見が得られた。

(1) H_2O によるコークスのガス化反応において、 H_2 , H_2O には、なんらかの意味で反応の抑制効果が存在する。

(2) H_2O によるガス化反応では、水性ガス反応Iが主な反応であるが、水性ガス反応IIもかなりの割合で生じている。その結果、生成した CO_2 により、ブドワール反応も生じる。

(3) 1273K以上でガス化反応が顕著になる温度域では、水性ガスシフト反応が生起している可能性は非常に低い。

文 献

1) 近藤真一, 石井邦宜, 柏谷悦章, 葛西直樹: 学振54委-No.1823 (昭和62年7月)
2) J.Gadsby, C.N.Hinshelwood and K.W.Sykes: Proc. Roy. Soc., **A187** (1946), p.129
3) F.J.Long and K.W.Sykes: Proc. Roy. Soc. **A193** (1948), p.377
4) J.S.Binford, Jr and Henry Eyring: J.Phys. Chem., **60** (1956), p.486
5) D.L.Biederman, A.J.Miles, F.J.Vastola and P.L.Walker, Jr: Carbon, **14** (1976), p.351
6) R.T.Yang and R.Z.Duan: Carbon, **23** (1985), p.325
7) R.T.Yang and K.L.Yang: Carbon, **23** (1985), p.537
8) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, **54** (1968), p.1427
9) 高谷幸司, 岩永祐治: 鉄と鋼, **75** (1989), p.594
10) 石井邦宜, 秋山友宏, 柏谷悦章, 近藤真一: 北海道大学工学部研究報告, **132** (1986), p.21
11) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1254
12) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1311
13) 熱化学データ表 (JANAF Thermochemical Table 2nd ed.), (1975), [堀越研究所]