

コークスの Boudouard 反応の動力学的研究について†

小林 三郎* 大森 康男*

1. 緒 言

高炉内におけるコークスの酸化反応に注目すべき理由の第1は、この反応が鉄鉱石類の還元、溶融プロセスに関する炉内基本反応の一部を構成すること、第2は固体炭素のガス化が強度劣化と細粒化によるコークスの物理性状悪化に対する有力な原因と考えられることにある。

高炉内におけるコークスのソリュージョンロス反応は Boudouard 反応および水性ガス反応より成る。この反応はウスタイト、 SiO_2 あるいは MnO の高温における還元に伴って進行し、また羽口前燃焼帯における燃焼生成物 CO_2 および H_2O の還元反応として進行する。この反応が実際に起るのは、ウスタイトの直接還元帯温度 $950\sim 1200^\circ\text{C}$ ¹⁾ から燃焼帯温度 $1600\sim 2000^\circ\text{C}$ ²⁾ の温度範囲と推定される。

重油吹込みを行わない場合、レースウェイ燃焼反応領域の外縁部にソリュージョンロス反応領域が形成されるが³⁾、重油吹込みを行う場合、羽口内ですでに燃焼が進行するのでレースウェイ内でもソリュージョンロス反応が進行する^{2)~6)}。いずれの場合（前者の場合、送風湿分を勘案すると）も、燃焼帯におけるコークス量の1/2以上はこの反応により消費され、直接還元による消費量（装入コークスの20数~30数%^{7),8)}）を考慮すると、この反応は高炉内酸化反応量の大きな部分を占める。重油吹込みの場合においても H_2 量は通常 $5\sim 7\text{vol}\%$ なるゆえ、そのうち、総括的には Boudouard 反応が主要である。

本稿では高炉内ソリュージョンロス反応に関して速度論的観点から概括するとともに Boudouard 反応の反応動力学的知見について述べる。

2. 高炉内ソリュージョンロス反応

2.1 炉内調査結果

コークスのソリュージョンロス反応



の速度に関する第1の重要な問題は、炉内循環アルカリのソリュージョンロス反応に対する触媒作用である。アルカリがコークス、鉱石およびガスを媒体として、低温部で装入物に析出し高温部で気化することにより、両温度領域間で循環することは、1882年 L. Bell により明らかにされ

†昭和58年6月11日受理

*東北大学選鉱製錬研究所

- 1) 板谷 宏, 福武 剛, 岡部 俠児, 長井 保: 鉄と鋼, **62** (1976), 473.
- 2) 原 行明, 中村正和, 小島鴻次郎: 製鉄研究, **295** (1978), 12610.
- 3) 羽田野道春, 平岡文章, 福田充一郎, 増池 保: 鉄と鋼, **62** (1976), 505.
- 4) Taylor, J.; Lonie, G.; Hay, R.: JISI, **187** (1957), 330.
- 5) 清水政治, 長井 保, 岡部 俠児, 近藤幹夫, 稲谷稔宏: 鉄と鋼, **58** (1972), 589.
- 6) 稲谷稔宏, 岡部 俠児, 西山哲司, 芹沢保文, 高橋洋光, 木野光男: 鉄と鋼, **62** (1976), 514.
- 7) 山崎俊二, 中谷文忠, 狩野拓夫, 中川雅由: 鉄と鋼, **58** (1972), 600.
- 8) 館 充: 鉄と鋼, **58** (1972), 566.

ているが⁹⁾, 高炉解体調査および操業中における高炉のガス分析析この現象に関する多くの具体的知見を提供した。すなわちその循環量は (K_2O+Na_2O) 換算で $13\sim 24\text{kg/t-ig}$ に達し¹⁰⁾, アルカリは軟化融着鉱石層およびそれ以下のレベルに存在するコークスに著しく蓄積されることが明らかにされた^{11), 12)}。アルカリの炉内分布とコークスの反応性に関する調査結果を Fig.1~3 に例

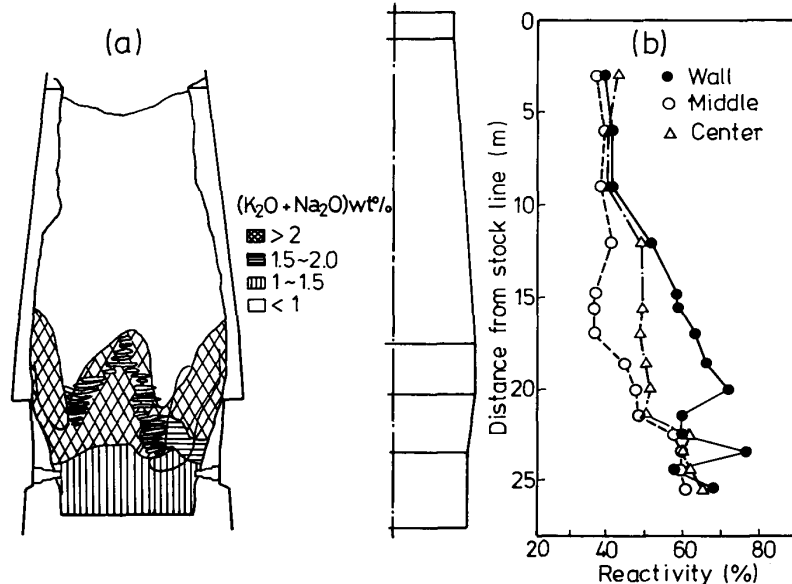


Fig.1 (a) Profile of alkali content of coke (K_2O+Na_2O wt%) and (b) change of reactivity of coke in blast furnace¹²⁾. Kukioka 4 BF.

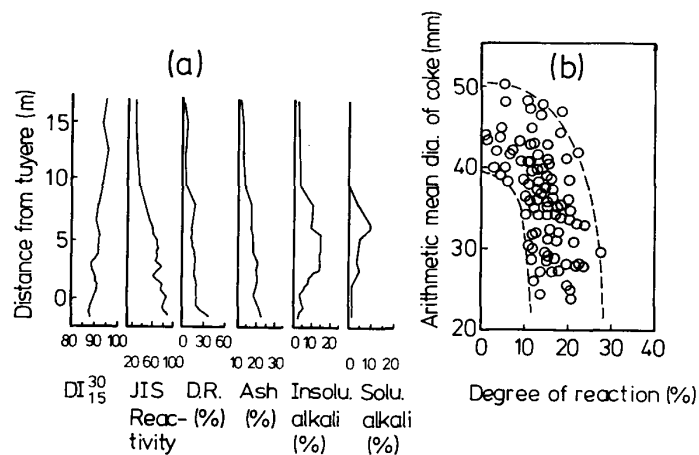


Fig.2 (a) Change of properties of coke in blast furnace and (b) plot of coke size vs. degree of reaction¹⁶⁾. Chiba 1 BF.

- 9) Peart, J. A.; Standish, N.: *Proceedings of the Symposium on "Alkalis in Blast Furnaces—State of the Art,"* (1973), 1-1. June 28, Hamilton, Canada.
- 10) 福島 勤, 下田輝久: 高炉内現象とその解析 (高炉反応部会中間報告), (1979), 5, 日本鉄鋼協会.
- 11) 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), 547.
- 12) 小島鴻次郎, 西 徹, 山口徹二, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, **62** (1976), 570.
- 13) 城 博, 西 徹, 仲摩博至: 鉄と鋼, **53** (1967), 261.
- 14) 館 充, 桑野芳一, 鈴木吉哉, 張 東植, 吳 平男, 松崎幹男: 鉄と鋼, **62** (1976), 495.
- 15) 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), 580.
- 16) 小西行雄, 近藤幹夫, 森岡恭昭, 橋爪繁幸, 富田貞雄: 鉄と鋼, **65** (1979), S. 81.

示す。Fig. 2, 3 から明らかなように、コークス中アルカリ量はシャフト下部と朝顔部との間のレベルで最大値に達し羽口レベルに向って減少する^{12)~16)}。これに対して、JIS 反応性 (840~1680 μm の試料を 950 $^{\circ}\text{C}$ にて CO_2 により酸化) はアルカリ含有量の増大とともに著しく増大するが、アルカリの減少領域においてはなお漸増する (Fig. 1, 2) 場合と減少する (Fig. 3) 場合とがある。ただし、Fig. 3 は操業中のデータである。アルカリ含有量と反応性との間に認められる普遍的関係はアルカリ含量の増大が反応性の増大を伴うことである。比較的下部で認められる前者の減少に対する后者の漸増は普遍的現象ではないが、アルカリ以外の反応性増大要因の存在を示唆する。

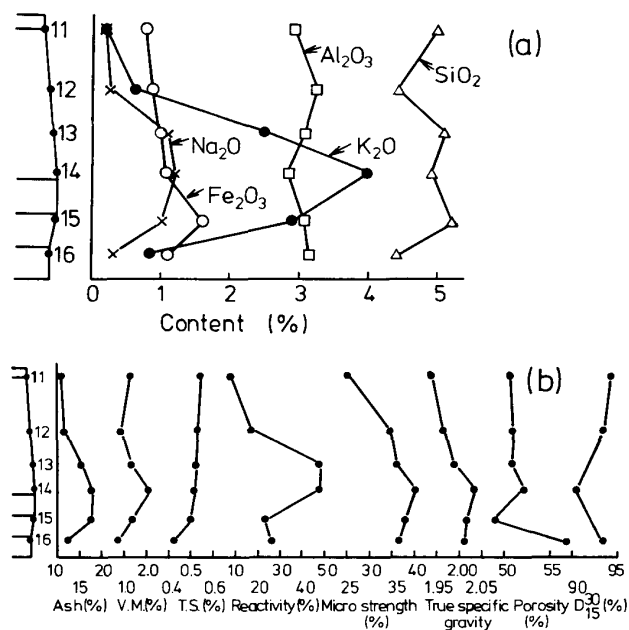


Fig. 3 Change of (a) ash content and (b) properties of coke in blast furnace¹³⁾. Kukioka 3 BF.

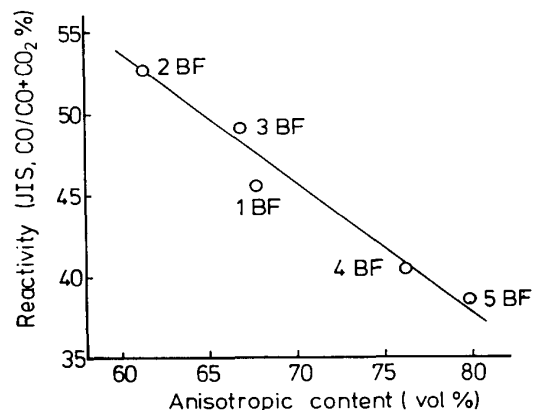


Fig. 4 Relationship between content of anisotropic texture and reactivity of tuyere coke¹⁸⁾.

他方、高炉の種々のレベルから採取したガス中のダストの分析によれば、循環アルカリの主要元素は単原子ガス、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り、またアルカリ循環領域の下限温度は約 1000 $^{\circ}\text{C}$ である^{1), 17)}。この温度が直接還元帯の下限温度にほぼ一致すること、および上記の反応性とアルカリ含有量との普遍的関係、双方を考慮すると直接還元帯におけるソリューションロス反応はアルカリの触媒作用を受け可能性が極めて強いと結論される。実際板谷ら¹⁾ は上記ガス分析より、炉内ソリューションロス反応の総括速度が、添加物を加えないで実験室的に得られた固有の反応速度の 6~9 倍に評価されると報告している。ソリューションロス反応速度に関する第 2 の問題はコークスの各組織の反応性に関する非一様性である。高炉解体調査によれば、炉下部ほど不活性質石炭組織由来のコークス組織および低石炭化度石炭由来の等方性組織の選択的消失が顕著である¹²⁾。宮川ら¹⁸⁾ は等方性組織が異方性組織より反応性が 3~4 倍高いことおよび Fig. 4 に示すように羽口前コークスの反応性が異方性組織の減少とともに直線的に増大すると報告している。このような反応速度に

17) 田口整司, 小板橋寿光, 稲谷総宏, 高田至康, 樋谷暢男, 高橋洋光, 奥村知男, 田川義輝: 鉄と鋼, 63 (1977), A. 71.

18) 宮川亜夫, 嵯峨三男, 谷原秀太郎: 燃料協会誌, 56 (1977), 337.

関する組織の非一様性は反応の進行とともに気孔率あるいは気孔壁厚さ等の物理性状のコークス内非一様性を惹起, 拡大し, コークスの反応特性および劣化挙動を複雑にすると考えられる。

2.2 高炉内コークスのソリューションロス反応

羽田野らは¹⁹⁾ 炉内アルカリ循環をも考慮し, 炉内状況とくに通気性, コークス粒度, ソリューションロス反応量に与える装入コークス品質の影響を評価することを試みた。コークス品質は直接還元帯入口温度およびこの領域におけるソリューションロス反応率を通じて炉内状況に影響をおよぼすとしている。彼らはコークス中アルカリ含有量に関するシミュレーション値が高炉(1350m³) 解体調査結果とほぼ一致することに基き種々のシミュレーションを行い興味ある推定結果を得た。すなわちソリューションロス反応に関しては, 直接還元帯におけるコークス灰分中アルカリ量に対するソリューションロス量の関係は Fig.5(a) に示される。図中◎は基準操作時における値を示す。安定操作の面から炉内通気抵抗の増大に対する制限条件として [基準値◎ +1000] を課したとき, 直接還元帯におけるアルカリ最大許容量は灰分中 7.6wt% であり, これに対応する装入コークス灰分中アルカリ上昇分は 0.46wt% と推算した。この結果は装入コークス中のアルカリの微量の増大がアルカリの炉内循環量の増大, ソリューションロス量の増大, それによるコークスの細粒化そして通気性の悪化を通じて安定操作を阻害し得ることを示す。

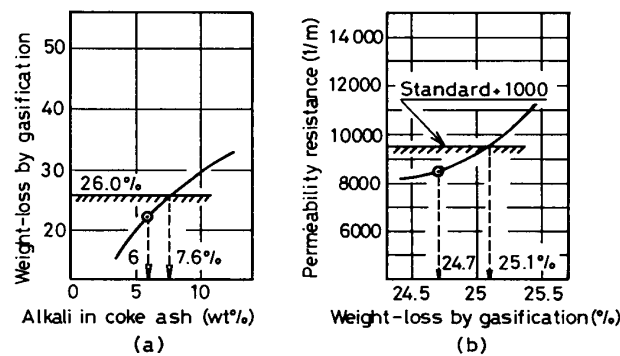


Fig. 5 Influence of solution loss of coke on permeability of blast furnace¹⁹⁾.

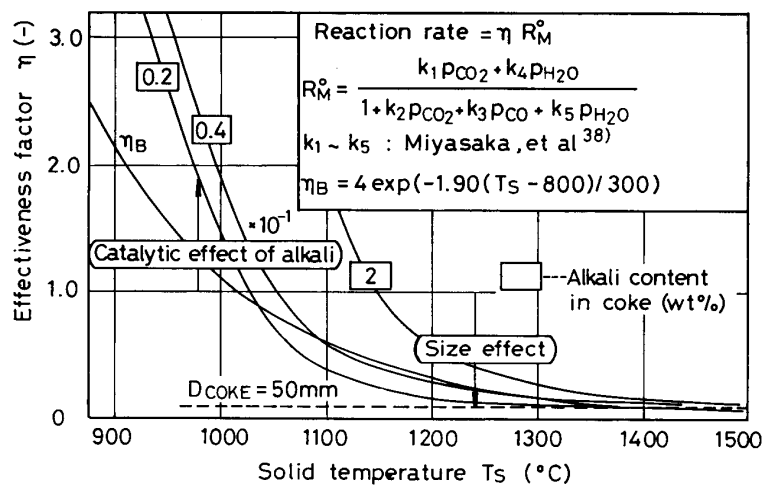


Fig. 6 Effectiveness factor of coke lump of 50mm diameter²⁰⁾. Curve η_B stands for the factor according to the change of alkali content in blast furnace.

19) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, 65 (1979), 1663.

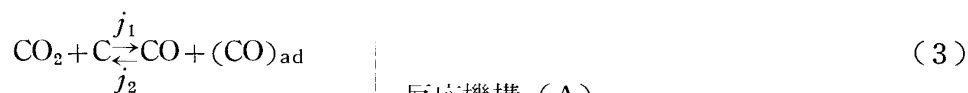
塊コークスのソリューションロス総括反応速度（単位質量当り）は一般に吸収アルカリ量の増大とともに増大し、粒度の増大とともに減少する。宮下ら²⁰⁾によれば、炉内塊コークス（50mm）の総括反応度は Fig. 6 のように示される。炉内におけるコークス中アルカリ量の分布を考慮すると、有効係数 η は η_B で示される曲線となる。総括反応速度は η_B と反応速度 R^0_M の積で表わされる。 η_B は約 1000°C で 1 となるゆえ、直接還元帯における塊コークスの総括反応速度は反応速度にほぼ等しいとされる。宮下ら²⁰⁾と既述の板谷ら¹⁾の総括反応速度に対する評価は互いに一致しない。このことは基準となるべきソリューションロス化学反応、炉内アルカリ分布、さらにアルカリ以外の触媒物質の作用の有無等なお検討すべき問題があることを示している。

3. 炭材の Boudouard 反応速度

コークスのソリューションロス反応速度に対する理解を深めるためには反応機構と速度式との関連を知る必要がある。

Langmuir²¹⁾ は炭素試料表面への、あるいは表面からの分子の気相中輸送抵抗を極力小さくするため、分子の平均自由行程が、用いた反応装置の大きさと同じオーダーとなる低圧下で反応機構を研究した。低圧ガラス球中に封入した炭素フィラメントの CO_2 反応に関する実験より、1700K 以上の温度では Boudouard 反応 (1) は、反応 $\text{CO}_2 + \text{C} = \text{CO} + (\text{CO})_{\text{ad}}$ を経ることを指摘した。脚号 ad は炭素表面への吸着を意味する。

その後、Франк-Каменецкий²²⁾は無灰分蔗糖を炭化して得た試料を用いて、圧力 50~200mm Hg、温度 600~900°C における反応機構を研究し、700°C 以上では Langmuir の指摘と同じ反応および吸着一酸化炭素の不可逆反応



により反応が進行するとした。ここで j_i は矢印方向の反応速度定数である。

Семечкова ら²³⁾はこの反応機構に基づき反応速度式を導いた。炭素表面の全吸着座数に対する $(\text{CO})_{\text{ad}}$ の占める吸着座数の割合を θ_{CO} と表わすと、反応が定常状態のとき $(\text{CO})_{\text{ad}}$ に関する収支関係

$$j_1(1 - \theta_{\text{CO}})p_{\text{CO}_2} = j_2\theta_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + j_3\theta_{\text{CO}} \quad (5)$$

が得られる。ここで p_i は成分 i の分圧である。炭素単位質量当りの Boudouard 反応速度 R^0_M は積 $j_3\theta_{\text{CO}}$ に等しいゆえ、式 (5) を用いて

$$R^0_M = j_3\theta_{\text{CO}} = j_1p_{\text{CO}_2} / \{1 + (j_2/j_3)p_{\text{CO}} + (j_1/j_3)p_{\text{CO}_2}\}. \quad (6)$$

この式は明らかに Langmuir-Hinshelwood 型の速度式

$$R^0_M = k_1p_{\text{CO}_2} / (1 + k_2p_{\text{CO}} + k_3p_{\text{CO}_2}) \quad (7)$$

に還元できるが、反応機構に基づき展開された速度式の嚆矢をなす。気相中 CO の反応遅延効果

20) 宮下恒雄, 福島 勤, 大野陽太郎, 近藤国弘: 学振54委, No. 1624 (1982, 11).

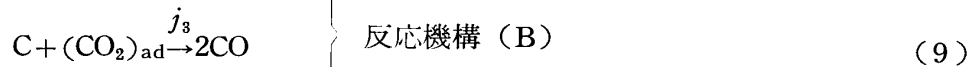
21) Langmuir, I.: J. Am. Chem. Soc., **37** (1915), 1139.

22) Франк-Каменецкий, Д. А.: ДАН, **23** (1939), 662.

23) Семечкова, А. Ф.; Франк-Каменецкий, Д. А.: Журн. Физ. Химии, **19** (1940), 291.

(Retardation effect) のため本反応の CO_2 に関する反応次数が研究者間で一致せず 0 ~ 1 の間に分散していた当時の状況において, この研究は反応次数の不統一を解決するとともに, 反応機構に基づく速度の表現形式を与え, それまでの速度データの蓄積およびそれらの現象論的規則性の探究の段階を越えるものであった。

Gadsby ら²⁴⁾ は式 (7) が実験結果を精度よく表わす形式であることを見出したが, この式に対応する反応機構はただ一つに限らないことを示した。彼らはつぎの3つの場合を考察した。 CO_2 および CO はともに炭素表面に吸着する:

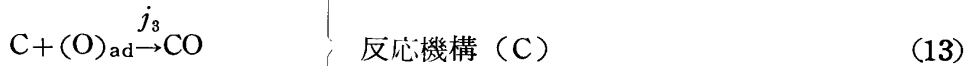
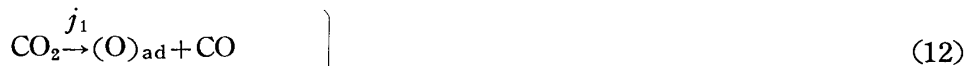


反応機構 (B)

の場合

$$R^0_{\text{M}} = \{j_1 j_3 / (j_2 + j_3)\} p_{\text{CO}_2} / [1 + (j_4 / j_5) p_{\text{CO}} + \{j_1 / (j_2 + j_3)\} p_{\text{CO}_2}], \quad (11)$$

つぎに酸素と CO は炭素表面に吸着するが, CO の反応遅延効果の原因は $(\text{CO})_{\text{ad}}$ 量の増大による $(\text{O})_{\text{ad}}$ 量の減少, すなわち反応 (10) にある:

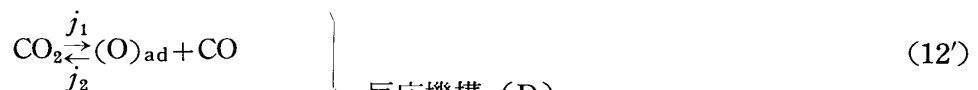


反応機構 (C)

の場合

$$R^0_{\text{M}} = j_1 p_{\text{CO}_2} / \{1 + (j_4 / j_5) p_{\text{CO}} + (j_1 / j_3) p_{\text{CO}_2}\}. \quad (14)$$

最後に CO の反応遅延効果の原因は気相としての CO である, すなわち反応 (12') の逆反応であり, したがって $(\text{CO})_{\text{ad}}$ は存在しないとする:



反応機構 (D)

の場合

$$R^0_{\text{M}} = j_1 p_{\text{CO}_2} / \{1 + (j_2 / j_3) p_{\text{CO}} + (j_1 / j_3) p_{\text{CO}_2}\}. \quad (15)$$

式 (11), (14), および (15) はいずれも式 (7) に還元できることは明白である。

24) Gadsby, J.; Hinshelwood, C. N.; Sykes, K. W.: Proc. Roy. Soc., 187A (1946), 129.

Gadsby ら²⁵⁾ はさらに活性炭を用いてガス流通型反応装置および密閉型装置にて反応機構を研究した。前者の場合圧力 1atm, 後者の場合圧力 0.013~1atm の下で圧力およびガス組成の反応による変化を測定した。反応温度はいずれの場合も 700~830°C であった。彼らの目的は密閉型装置により反応機構を、そして他方の装置により速度式に含まれる各速度定数を評価することであった。反応機構 (D) によれば、反応 (12') の逆反応の活性化エネルギーが $-7.1 \times 10^4 \text{ J/mol}$ と不自然な値が得られることにより、この機構を否定し、機構 (C) を妥当とした。しかし、速度測定精度の通常の水準においては式 (7) のパラメータを求めることは可能としても、各素反応の速度定数を精度よく比較することは容易でないと考えられる。

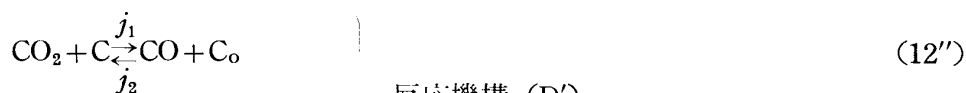
Reif²⁶⁾ はそれまでの反応機構に関する研究を総括して、可能な素反応として



のみを残した上で、CO の反応遅延効果の原因が式 (16) の CO または式 (18) の $(\text{CO})_{\text{ad}}$ のいずれに帰せられるかを解明するため、反応温度を 900°C とし、装置の真空操作を間歇的にくり返し、ガス組成と圧力変化を測定した。その結果、 $(\text{CO})_{\text{ad}}$ が $(\text{O})_{\text{ad}}$ に比し非常に少なく、したがって気相としての CO が反応速度を低下させると結論し、機構 (D) を妥当とした。この結論は $(\text{CO})_{\text{ad}}$ をその原因と考えた Gadsby らの前述の結論と対照的である。

一酸化炭素が有する反応遅延効果が Франк-Каменецкий あるいは Reif の Eley-Rideal 機作、または Gadsby らの Langmuir-Hinshelwood 機作のいずれによるかについては現在もなお確定的結論が得られていない。

Ergun²⁷⁾ はそれまでの研究に基づけば反応 (12') は確かであり、また反応ガスに添加した同位元素 ^{14}C が固体炭素側には見出されなかったとの Bonner ら²⁸⁾ の実験結果より反応 (13) が妥当であるとし、反応機構 (D) の立場から速度式を検討した。彼の表記法に従えば反応機構は



反応機構 (D')

であるが、ここで C_o および C_f はそれぞれ酸素吸着座および未吸着座を表わす。固体炭素単位質量当りの全吸着座、酸素吸着座および未吸着座の数をそれぞれ (C_t) , (C_o) および (C_f) にて示すと

$$(\text{C}_t) = (\text{C}_o) + (\text{C}_f) \quad (19)$$

であり、式 (15) と同等の次式

$$R^0_M = j_1 j_3 (\text{C}_t) p_{\text{CO}_2} / (j_3 + j_2 p_{\text{CO}} + j_1 p_{\text{CO}_2}) \quad (15')$$

を得た。

反応 (12'') は約 200°C においても進行し得るゆえ、700°C 以上の反応温度では平衡に達している、すなわち

25) Gadsby, J.; Long, F. J.; Sleightholm, P.; Sykes, K. W.: Proc. Roy. Soc., **193A** (1948), 357.

26) Reif, A. E.: J. Phys. Chem., **56** (1952), 785.

27) Ergun, S.: J. Phys. Chem., **60** (1956), 480.

28) Bonner, F.; Turkevich, J.: J. Am. Chem. Soc., **73** (1951), 561.

$$j_1 p_{CO_2} \gg j_3 \text{ かつ } j_2 p_{CO} \gg j_3 \quad (20)$$

と仮定し、次式を得た。

$$R^0_M = (C_t)j_3 / \{1 + (p_{CO} / p_{CO_2}) / K_1\} \quad (21)$$

$$K_1 = j_1 / j_2 = (C_o) p_{CO} / \{(C_f) p_{CO_2}\} \quad (22)$$

ただし p_{CO} , p_{CO_2} が極めて小さいとき式 (20) は成立しないので式 (15') を使用すべきことを付言している。

活性炭, 活性黒鉛およびセイロン黒鉛の3炭種について 1atm, 700~1400°C における流動層を用いた実験を行い, 積 $(C_t)j_3$ および K_1 の値を求めた結果, 前者の Arrhenius プロットにおける勾配および後者の値は炭種間で一致した。反応速度の炭種間の差異は反応に有効な吸着表面積に比例する (C_t) の差異によるのであって, 他方, 反応速度を特徴づける反応 (13') の見かけの活性化エネルギーおよび気-固相間の酸素交換反応 (12') の平衡定数 K_1 は炭種間で一致する。これが Ergun の主張である。この研究は "炭種" に対する速度論的概念を明確にした最初の研究である。

Grabke²⁹⁾ は反応機構 (D) の立場より, 反応 (13) の逆反応速度 \overleftarrow{v}_2 は正反応速度 \overrightarrow{v}_2 に比し著しく小さく, Ergun が得た式 (21) と同等の式

$$R^0_M = \overrightarrow{v}_2 = k'_2 (p_{CO_2} / p_{CO}) / \{1 + K_2 (p_{CO_2} / p_{CO})\} \quad (23)$$

により表わされることを実験的に確認し, 反応 (12') の正, 逆反応速度 $\overrightarrow{v}_1, \overleftarrow{v}_1$ を, ^{14}C を用いて測定した。1000°C, 1atm, $p_{CO_2} / p_{CO} < 10$ においては, $\overrightarrow{v}_1 = \overleftarrow{v}_1 \gg \overrightarrow{v}_2$ であるが, $p_{CO_2} / p_{CO} > 10$ においてはこの分圧比の増大とともに \overrightarrow{v}_2 は増大して \overrightarrow{v}_1 に近ずき, $p_{CO_2} / p_{CO} > 100$ においてほぼ一致する。他方, この過程で \overleftarrow{v}_1 は著しく減少し, \overrightarrow{v}_1 より小さくなる。すなわち, この分圧比が非常に大なるとき Ergun が指摘した酸素交換反応 (12') の平衡は成立しないことを示した。また $p_{CO_2} / p_{CO} = 1$ の場合, \overrightarrow{v}_1 の対 p_{CO_2} プロットは勾配が正の直線であるが, 1000°C 以上の温度では測定誤差を考慮してもなお原点を通らないことより, 反応 (12') は p_{CO_2} に依存する反応と分圧比 p_{CO_2} / p_{CO} に依存する反応に区分されると解釈した。

Boudouard 反応速度が反応 (13) の速度すなわち, 式 (23) で表わされることを確認し, p_{CO} が極端に低い場合を除けば, 反応 (12') が平衡に達していることを確認した点で, この研究は Ergun の仮定と結果が正しいことを実証したと言える。

Turkdogan と Vinters³⁰⁾ は圧力 1atm の場合, CO_2 - CO 混合ガスによる反応速度が, CO_2 に関しては, $CO > 5 \sim 10 \text{ vol\%}$ のとき p_{CO_2} に比例し, $CO < 5 \sim 10 \text{ vol\%}$ のとき $p_{CO_2}^{1/2}$ に比例した実験結果に基づき反応機構を2つの場合に分けて考察した。すなわち, 反応の律速過程は前者の場合, $(CO_2)_{ad}$ の分解, 後者の場合 $(CO)_{ad}$ の生成と仮定した。CO の反応遅延効果が $(CO)_{ad}$ に起因するとした点は Gadsby らと同じであるが, さらに反応 (10) は常に平衡していると仮定し, Langmuir の吸着平衡式より

$$p_{CO} = \phi_{CO} \theta_{CO} / (1 - \theta_{CO}) \quad (24)$$

とした。 ϕ_{CO} は温度にのみ依存する定数である。

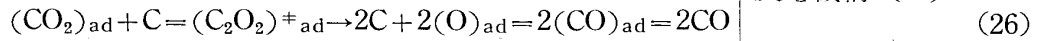
i) CO 濃度が大きい場合 ($> 5 \sim 10 \text{ vol\%}$):

29) Grabke, H. J. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70 (1966), 665.

30) Turkdogan, E. T. ; Vinters, J. V. : Carbon, 8 (1970), 39.



に継起する律速過程を



反応機構 (E)

とした。すなわち、気相中の CO_2 と平衡している $(\text{CO}_2)_{\text{ad}}$ と炭素により生成した活性錯合体 $(\text{C}_2\text{O}_2)^{\ddagger}_{\text{ad}}$ の分解反応を正反応 (26) とし、気相中の CO と平衡する $(\text{CO})_{\text{ad}}$ の活性錯合体への転化を逆反応 (27) とし、これら両反応速度の差を Boudouard 反応とした。これらの過程に絶対反応速度論を適用して

$$R^0_M = \Phi_1 (p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2, e}) / (1 + p_{\text{CO}} / \phi_{\text{CO}}) \tag{28}$$

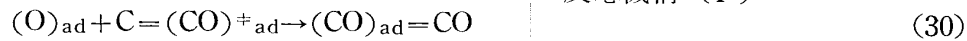
を得た。 Φ_1 は温度の関数、 $p_{\text{CO}_2, e}$ は Boudouard 反応の平衡分圧である。

ii) CO 濃度が小の場合 ($< 5 \sim 10 \text{ vol}\%$) :

平衡過程



に継起する律速過程を



反応機構 (F)

とした。 i) の場合と同様に考えて

$$R^0_M = \Phi_2 (p_{\text{CO}_2}^{1/2} - p_{\text{CO}_2, e}^{1/2}) / (1 + p_{\text{CO}} / \phi_{\text{CO}}) \tag{32}$$

を得た。 $p_{\text{CO}} \rightarrow 0$ のとき上式は

$$R^0_M = \Phi_2 p_{\text{CO}_2}^{1/2} \tag{33}$$

1atm, $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ において、木炭、黒鉛およびや金用コークスに関する Φ_1 , Φ_2 および ϕ_{CO} が求められた。 Φ_1 および Φ_2 の Arrhenius プロットにおける勾配は炭種間で同一であるが、 ϕ_{CO} の値は必ずしも同一ではない。ただし、その Arrhenius プロットの勾配は同一である。これらのことは、Ergun が主張した " K_1 の同一値 " に関してさらに多くの炭種による検証の必要性を示唆している。

Beyer ら³¹⁾ は Grabke の考え²⁹⁾ に従うとして

$$R^0_M = k_1 (p_{\text{CO}_2} - p^2_{\text{CO}} / K_B) + k_2 (p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} - p_{\text{CO}} / K_B) \tag{34}$$

と表わした。ここで K_B は Boudouard 反応の平衡定数であり、 K_B を含む項は逆反応項である。この式の意味は Förster ら³²⁾ により詳述されている。それによれば炭素表面は、その反応速度がそれぞれ p_{CO_2} および $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$ に比例する 2 種類の表面から成る。しかし Grabke がこのような 2 つの同時反応と解したのは、既述のように $p_{\text{CO}} \approx 0$ の場合を除けば通常平衡に達している素反応 (12') 関にしてであって、Boudouard 反応 (1) 自身に対してではない。したがって式 (34) は Grabke の考えに従う限り正しくなく、むしろ Grabke とは別の観点に立脚したものと言うべきである。 $p_{\text{CO}} = 0$ のとき、Grabke が与えた反応 (12') の正味の反応速度式あるいは式 (23) に

31) Beyer, H. D. ; Pückoff, U. ; Ulrich, K. H. : Arch. Eisenhüttenw., **43** (1972), 597.

32) Förster, E. ; Friedrichs, H. A. ; Liebisch, P. J. ; Schierloch, V. : Arch. Eisenhüttenw., **45** (1974), 197.

よる R^0_M は発散しないが, 式 (34) による R^0_M は発散することが明白である. 式 (34) が基礎とする反応機構の物理化学的意味は明確でない.

Boudouard 反応速度と反応機構との対応を Table 1 に総括した. この反応に対する科学的認識の進歩には数多くの研究が貢献したことは言うまでもないが, その中でも反応速度の現象論的規則性の把握の段階を越えた Семечкова と Франк-Каменецкий の先駆的研究, 各素反応の速

Table 1 Reaction mechanisms and rate equations for Boudouard reaction.

Reaction mechanism	Rate equation	Investigator
(A) $\begin{array}{l} \text{CO}_2 + \text{C} \xrightleftharpoons[j_2]{j_1} \text{CO} + (\text{CO})_{\text{ad}} \\ (\text{CO})_{\text{ad}} \xrightarrow{j_3} \text{CO} \end{array}$	$\frac{j_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + (j_2/j_3) p_{\text{CO}} + (j_1/j_3) p_{\text{CO}_2}}$	Семечкова and Франк-Каменецкий ²³⁾
(B) $\begin{array}{l} \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[j_2]{j_1} (\text{CO}_2)_{\text{ad}} \\ \text{C} + (\text{CO}_2)_{\text{ad}} \xrightarrow{j_3} 2\text{CO} \\ \text{CO} \xrightleftharpoons[j_5]{j_4} (\text{CO})_{\text{ad}} \\ \text{CO}_2 \xrightarrow{j_1} (\text{O})_{\text{ad}} + \text{CO} \end{array}$	$\frac{\{j_1 j_3 / (j_2 + j_3)\} p_{\text{CO}_2}}{1 + (j_4/j_5) p_{\text{CO}} + \{j_1 / (j_2 + j_3)\} p_{\text{CO}_2}}$	Gadsby, Hinshelwood and Sykes ²⁴⁾
(C) $\begin{array}{l} \text{C} + (\text{O})_{\text{ad}} \xrightarrow{j_3} \text{CO} \\ \text{CO} \xrightleftharpoons[j_5]{j_4} (\text{CO})_{\text{ad}} \\ \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[j_2]{j_1} (\text{O})_{\text{ad}} + \text{CO} \\ \text{C} + (\text{O})_{\text{ad}} \xrightarrow{j_3} \text{CO} \end{array}$	$\frac{j_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + (j_4/j_5) p_{\text{CO}} + (j_1/j_3) p_{\text{CO}_2}}$	Gadsby, Hinshelwood and Sykes ²⁴⁾
(D) $\begin{array}{l} \text{CO}_2 \xrightleftharpoons[j_2]{j_1} (\text{O})_{\text{ad}} + \text{CO} \\ \text{C} + (\text{O})_{\text{ad}} \xrightarrow{j_3} \text{CO} \end{array}$	$\frac{j_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + (j_2/j_3) p_{\text{CO}} + (j_1/j_3) p_{\text{CO}_2}}$	
(D') $\begin{array}{l} \text{CO}_2 + \text{C}_f = \text{CO} + \text{C}_o \\ \text{C}_o \xrightarrow{j_3} \text{CO} + n\text{C}_f \end{array}$	$\frac{(\text{C}_t) j_3}{1 + (p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2})/K_1}$	Ergun ²⁷⁾
(E) $\begin{array}{l} \text{CO} = (\text{CO})_{\text{ad}} \\ (\text{CO}_2)_{\text{ad}} + \text{C} = (\text{C}_2\text{O}_2)_{\text{ad}}^\ddagger \rightarrow \\ \rightarrow 2\text{C} + 2(\text{O})_{\text{ad}} = 2\text{CO} \\ 2(\text{CO})_{\text{ad}} = (\text{C}_2\text{O}_2)_{\text{ad}}^\ddagger \\ (\text{O})_{\text{ad}} + \text{C} = (\text{CO})_{\text{ad}}^\ddagger \rightarrow \end{array}$	$\frac{\Phi_1 (p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2, e})}{1 + p_{\text{CO}}/\phi_{\text{CO}}}$	Turkdogan and Vinters ³⁰⁾
(F) $\begin{array}{l} \rightarrow (\text{CO})_{\text{ad}} = \text{CO} \\ (\text{CO})_{\text{ad}} = (\text{CO})_{\text{ad}}^\ddagger \end{array}$	$\frac{\Phi_2 (p_{\text{CO}_2}^{1/2} - p_{\text{CO}_2, e}^{1/2})}{1 + p_{\text{CO}}/\phi_{\text{CO}}}$	
$\begin{array}{l} R^0_{M(1)} \propto p_{\text{CO}_2} \\ R^0_{M(2)} \propto p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \end{array}$	$\begin{array}{l} k_1 (p_{\text{CO}_2} - p^2_{\text{CO}}/K_B) \\ + k_2 (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} - p_{\text{CO}}/K_B) \end{array}$	Beyer, Pückoff and Ulrich ³¹⁾

速度数に関する高精度の評価が可能な測定によらない限り、反応機構と速度式が1対1に対応しないことを意味する Gadsby らの研究、"炭種"の動力学的概念を明瞭にし、普遍的速度特性の解明を試みた Ergun の研究は特筆すべきであろう。

ほぼ 1000°C 以下の温度での Boudouard 反応においては吸着反応が重要であり、したがっていずれの反応機構によるにしてもこの反応速度は Langmuir-Hinshelwood 型の速度式で表わされることはほぼ確かである。反応機構は上述以外になお数種提案され、現在もなお研究が継続中であり^{33),34)}、普遍性のある機構は確定していない。

4. コークスの Boudouard 反応速度

コークス粒子の総括反応速度 R_M は反応率が少くとも 30% 以下では一定となる³⁵⁾。

$$R_M = -(dW/dt)/W_P \quad (35)$$

W_P はコークス粒子の初期質量である。一方、直接還元帯における反応率は装入コークス量の 20 数~30 数 wt% なるゆえ、式 (35) より得られる定常値によりこの領域における反応速度を特徴づけることができる。このことは、約 30% 以下の反応率における反応速度に関してはコークス組織の反応に関する非一様性を捨象して考察することを可能にする。

3. で述べた速度式のうち、互いに異なるのは、Семечкова と Франк-Каменецкий²³⁾、Ergun²⁷⁾、Turkdogan と Vinters³⁰⁾、および Beyer ら³¹⁾ が提案した 4 式である。この他に Langmuir-Hinshelwood 型速度式に対する Hedden ら³⁶⁾ の修正式があるが、これは反応機構の考察に基づくものでなく、CO 分圧自身に関する修正の結果である。

a) Turkdogan と Vinters の式：CO 濃度が大なる場合の式 (28) において、 $k_1 = \Phi_1$ 、 $k_2 = 1/\phi_{CO}$ とおくと

$$R^0_M = k_1(p_{CO_2} - p_{CO_2, e}) / (1 + k_2 p_{CO}) \quad (i)$$

b) Ergun の式：式 (21) において、 $k_1 = (C_t)j_3$ 、 $k_2 = 1/K_1$ とおくと

$$R^0_M = k_1 p_{CO_2} / (k_2 p_{CO} + p_{CO_2}) \quad (ii)$$

c) Beyer らの式：式 (34) すなわち

$$R^0_M = k_1(p_{CO_2} - p^2_{CO}/K_B) + k_2(p_{CO_2}/p_{CO} - p_{CO}/K_B) \quad (iii)$$

d) Семечкова と Франк-Каменецкий の式：式 (7) すなわち

$$R^0_M = k_1 p_{CO_2} / (1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}) \quad (iv)$$

e) Hedden らの式：

$$R^0_M = k_1 p_{CO_2} / (1 + k_2 p_{CO}^{1/2} + k_3 p_{CO_2}) \quad (v)$$

式 (i)~(iii) は定数 k_1 、 k_2 を、式 (iv)、(v) は定数 k_1 、 k_2 、 k_3 を含む。

式 (i) および (iii) においては、それぞれ $k_1/(1+k_2 p_{CO})$ 、および k_1 と k_2 は対応する素反応は異なるがともに正、逆反応の速度定数である。式 (ii) の k_1 は式 (13') から明らかのように、固体炭素のガス化素反応の速度定数を表わす。一方、式 (iv) における k_1 は、 k_1 の内容が複雑な

33) Yergey, A. L.; Lampe, F. W.: Fuel, **53** (1974), 280.

34) Marsh, H.; Taylor, D. W.: Fuel, **54** (1975), 218.

35) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **63** (1977), 1081.

36) Hedden, K.; Löve, A.: Carbon, **5** (1967), 339.

反応機構 (B) を除けば CO_2 の分解素反応の速度定数であり, 固体炭素のガス化素反応の速度定数は, いずれの機構においても (k_1/k_3) である. このように比較的類似の式 (ii) と (iv) においても各定数の意味は各速度式において異なる.

Langmuir-Hinshelwood 型速度式の k_1 の温度依存性から得られるいわゆる反応推進項の活性化エネルギーは, Wicke ら³⁷⁾によれば $1.6 \times 10^5 \sim 4.1 \times 10^5 \text{ J/mol}$ と総括される. 用いられた速度式は必ずしも同一でないので定数の比較はあまり意味がない. コークスに関して言えば, これまで得られているデータに各速度式を適用し, 少なくともや金用コークスに関する普遍的な速度特性を知り, 高炉に適した速度式を選定すべきである.

さて, 速度式 (i)~(v) において

$$k_i = \exp(X_{2i-1} - X_{2i}/RgT) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (36)$$

とおくと, パラメータ X_i の数は式 (i)~(iii) では 4, 式 (iv), (v) では 6 である. Table 2 に

Table 2 Experimental conditions for data applied to the parameter fitting of rate equation of Boudouard reaction.

Kind of coke*	Met. coke	Formed coke	Met. coke	Met. coke
Name of data	D-M ³⁵⁾	D-F ³⁵⁾	D-T ³⁰⁾	D-B ³¹⁾
Gas composition	CO_2 $\text{CO}_2\text{-CO}$ $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} =$ 0.045~3.0	CO_2 $\text{CO}_2\text{-CO}$ $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} =$ 0.045~3.0	$\text{CO}_2\text{-CO}$ $\text{CO}_2\text{-CO-He}$ $p_{\text{CO}_2} =$ 0~0.96atm	$\text{CO}_2\text{-N}_2$ $\text{CO}_2\text{-CO}$ $p_{\text{CO}_2} =$ 0~1atm
Temperature(°C)	800~1300	800~1300	800~1200	900~1000
Number of data	10	11	54	19

* Met. : Metallurgical

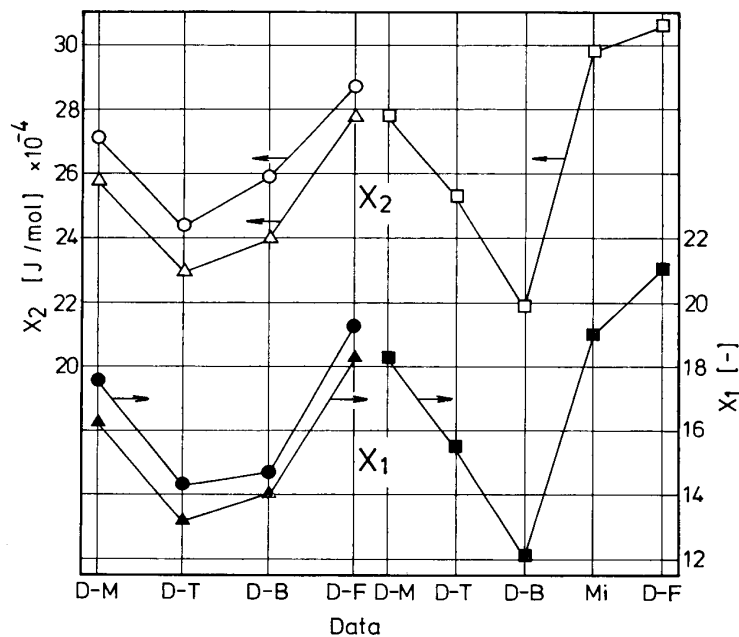


Fig. 7 Distribution of values of parameters X_1 and X_2 contained in rate constant k_1 . Mi: Miyasaka, et al³⁸⁾. $\triangle, \blacktriangle$: Eq. (i), \circ, \bullet : Eq. (ii), \square, \blacksquare : Eq. (iv).

37) Wicke, E.; Kopper, H. H.: J. Chem. Phys., 58 (1961), 26.

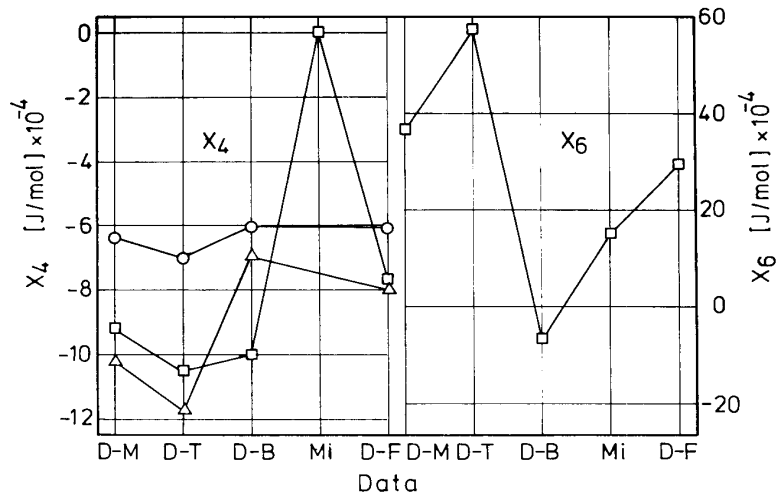


Fig.8 Distribution of values of temperature-dependence parameters X_4 for constant k_2 and X_6 for constant k_3 .
 Mi: Miyasaka, et al³⁸⁾
 Δ : Eq. (i), \circ : Eq. (ii), \square : Eq. (iv).

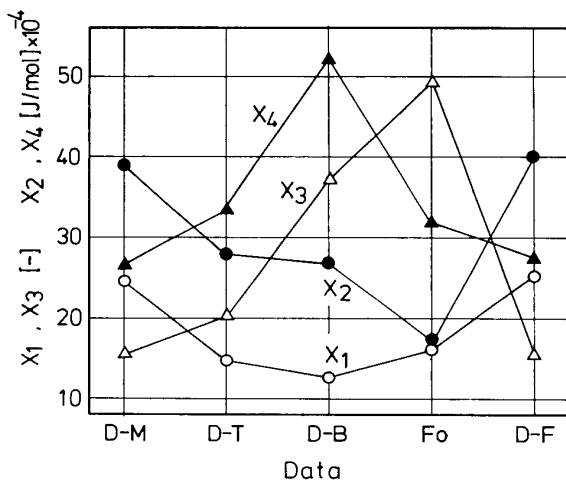


Fig.9 Distribution of values of parameters X_1 to X_4 contained in rate constant k_1 and k_2 according to Eq. (iii).
 Fo: Förster, et al³²⁾.

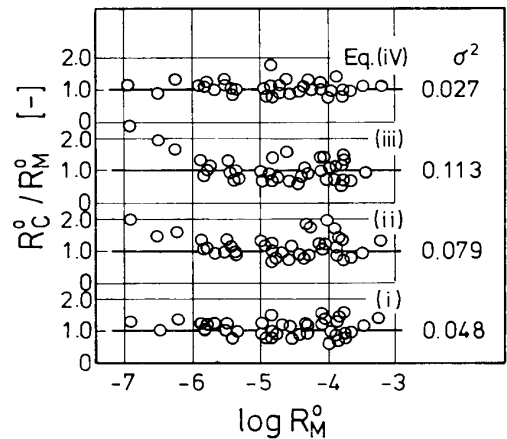


Fig.10 Least square fitting of data D-T.³⁰⁾
 R^0_M : observed, R^0_c : calculated.

示した実験条件下で得られた反応速度データに式 (i)~(v) を適用し、最小2乗法によりパラメータを求めた結果³⁵⁾を Fig.7~9 に示す。これらの図から以下のことが結論される。

- 1) 速度式 (iv) によれば反応推進項の見かけの活性化エネルギー (X_2) は $2.1 \times 10^5 \sim 3.1 \times 10^5 \text{ J/mol}$ と総括できる (Fig.7)。他方式 (iii) による X_2, X_4 の値はデータ間でばらつきが大きい (Fig.9)。
- 2) 速度式 (ii) は、 $X_2 = 2.4 \times 10^5 \sim 2.9 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 、酸素交換反応 (12'') の反応熱 ($-X_4$) = $6.0 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4 \text{ J/mol}$ を与え (Fig.7, 8)、速度特性を最も統一的に表現する。Ergun が得た値はそれぞれ $2.5 \times 10^5, 9.6 \times 10^4 \text{ J/mol}$ である。しかし Ergun の式 (ii) は (p_{CO_2}/p_{CO}) のみの関数なるゆえ、中性ガスによる希釈の減速効果を表現し得ない。

38) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), 1427.

3) 速度式 (iv) はパラメータ数が多いため Fig. 10 に示すように高い精度で実験値を再現し得るが, $k_3 p_{CO_2}$ 項はそのための補正項的要素が強く, k_3 の温度依存性を示す X_6 の値はデータ間で負値から正值まで著しくばらつく (Fig. 8). 固体炭素のガス化素反応の見かけの活性化エネルギーす

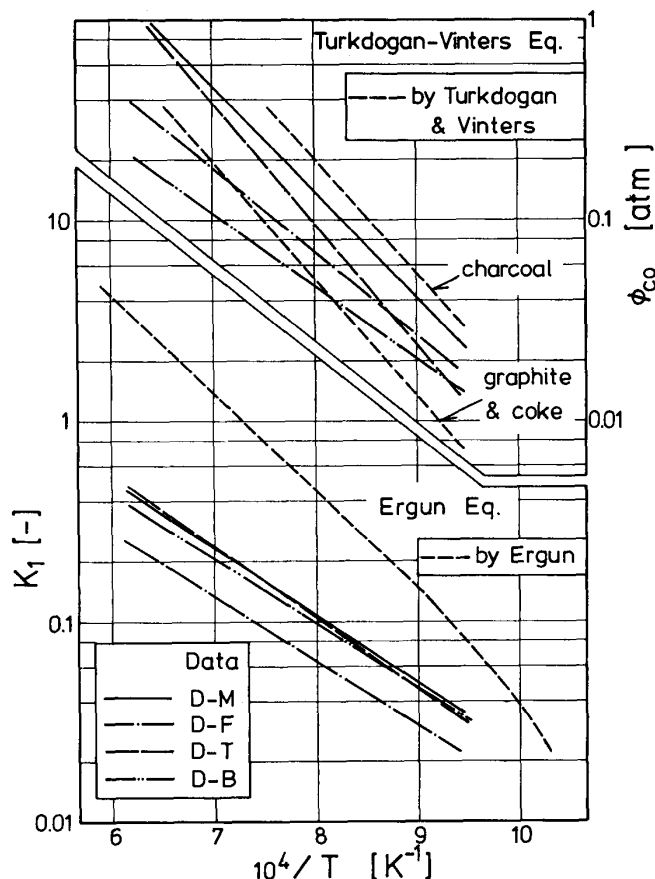


Fig. 11 Temperature dependence of K_1 in Eq. (21) and ϕ_{CO} in Eq. (28).

なわち, (k_1/k_3) の温度依存性 (X_2-X_6) は $-3.2 \times 10^5 \sim 2.8 \times 10^5 \text{ J/mol}$ となり, Ergun の式 (ii) より得られた対応する X_2 値に比し著しくばらつくとともに不自然な負値をとる. これは反応機構における詳細さによるパラメータ数の増加と速度の測定精度における不十分さとの跛行性の結果である.

4) Turkdogan らの速度式 (i) はパラメータの統一性および式の精度において式 (ii) と (iv) の中間である.

5) 速度式 (iii) によれば, Fig. 9 から明らかなように, パラメータ $X_1 \sim X_4$ は各データ間で著しく分散する.

6) 窒素の多い高炉には式 (i) あるいは (iv) が適当である.

式 (i), (ii) の k_2 より得られる ϕ_{CO} , K_1 を Fig. 11 に示す. K_1 に関してはコークスは Ergun が得た値よりも著しく偏倚して 1 つのグループを形成する. 他方 ϕ_{CO} に関してはかなり広い温度範囲において Turkdogan らの得た値の範囲内にある.

Turkdogan らの速度式 (ii) に従えば

$$\left. \begin{aligned} \text{データ D-M} : k_1 &= 1.18 \times 10^7 \exp(-2.58 \times 10^5 / RgT) \text{ (sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \\ k_2 &= 4.36 \times 10^{-4} \exp(1.01 \times 10^5 / RgT) \text{ (atm}^{-1}) \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{データ D-F} : k_1 &= 8.95 \times 10^7 \exp(-2.79 \times 10^5 / RgT) \text{ (sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \\ k_2 &= 6.59 \times 10^{-3} \exp(7.99 \times 10^4 / RgT) \text{ (atm}^{-1}) \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

ここで Rg は気体定数である.

5. カリウムを吸収したコークスの Boudouard 反応速度

高炉中のカリウムガスの分圧 p_K の最大値は約 10^{-3} atm と報告されている^{1), 17)}. $p_K = 10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ atm}$ の $N_2-K(g)$ 混合ガスよりカリウムを吸収したコークス粒子³⁹⁾ の $N_2(60\text{vol}\%)$ - CO_2 - CO 混合ガスによる酸化実験条件と Boudouard 反応の総括速度をそれぞれ Table 3 と Fig. 12 に示す⁴⁰⁾. カリウムの反応促進効果は低温ほど, p_{CO_2} が低いほど大きいことが明瞭である.

39) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 66 (1980), 1791.

40) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 66 (1980), 1781.

Table 3 Experimental conditions for Boudouard reaction of coke.

Temperature (°C)	Size of coke		Potassium content	Gas composition 100pCO ₂ /(pCO ₂ +pCO)	
	Key	d _p (cm)	W _K (g/g-coke)	Key	(-)
900	A	0.43	4 × 10 ⁻³ ~ 8 × 10 ⁻²	④	13.0
	B	0.88	4 × 10 ⁻³ ~ 4 × 10 ⁻²	③	26.8
	C	2.3	3 × 10 ⁻³ ~ 2 × 10 ⁻²	②	50.5
1000	A	0.43	3 × 10 ⁻³ ~ 6 × 10 ⁻²	④	9.9
	B	0.88	2 × 10 ⁻³ ~ 3 × 10 ⁻²	③	25.9
	C	2.18	2 × 10 ⁻³ ~ 2 × 10 ⁻²	②	50.0
1100	A	0.43	5 × 10 ⁻³ ~ 3 × 10 ⁻²	④	10.0
	B	0.86	5 × 10 ⁻³ ~ 2 × 10 ⁻²	③	24.5
	C	2.34	1 × 10 ⁻³ ~ 2 × 10 ⁻²	②	50.5
				①	75.5

カリウムの触媒作用 F は温度一定のときコークス粒子内の局所におけるカリウム濃度 z と pCO_2 の関数と考えられる。

$$F(z, pCO_2) = 1 + \frac{\alpha\beta z}{1 + \beta z + \gamma pCO_2} \quad (39)$$

と仮定すると、カリウムを吸収したコークスの Boudouard 反応速度 0R_M は

$${}^0R_M = F \cdot R^0_M \quad (40)$$

である。

式 (39) で分母第3項は、CO₂ のカリウムの酸化による触媒作用の低下あるいは Boudouard 反応の吸熱による固相の局所的な温度低下などカリウムの反応促進作用に対する CO₂ の低減効果を考慮した付加的なものである。また、 $\beta z / (1 + \beta z + \gamma pCO_2)$ 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 に対して漸近値に近づく。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、炭素固体内吸収、灰分による吸収、あるいは CO₂ 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。

R^0_M として式 (37) と (i) を用い、CO₂ に関して境膜内拡散および粒子内拡散抵抗⁴¹⁾を、さらに z の粒子内分布を考慮して総括反応速度より最小二乗法にて式 (39) 中の未知のパラメータ α , β および γ を求めた結果を Fig. 13 に示す。 α の温度依存性が強いことが明白である。

Fig. 14 はカリウムが粒子内 CO₂ 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

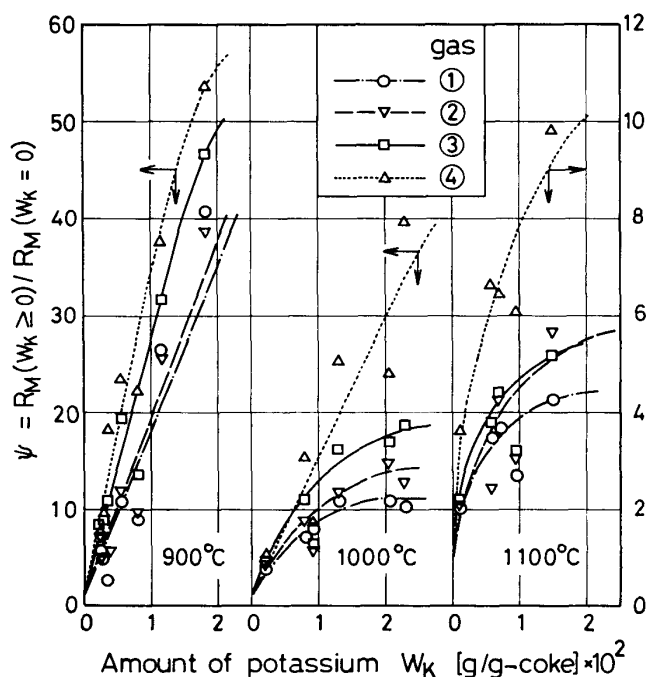


Fig. 12 Dependence of overall rate ratio, Ψ on amount of potassium taken up by coke, W_K . $R_M(W_K > 0)$: observed, $R_M(W_K = 0)$: calculated. Coke size: C (cf. Table 3).

41) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 64 (1978), 187.

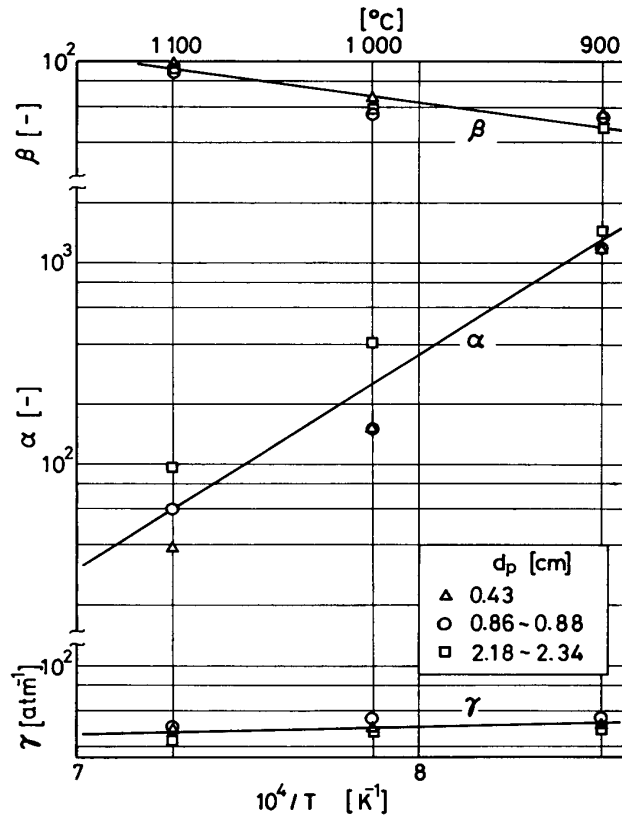


Fig. 13 Temperature dependence of parameters α , β and γ .

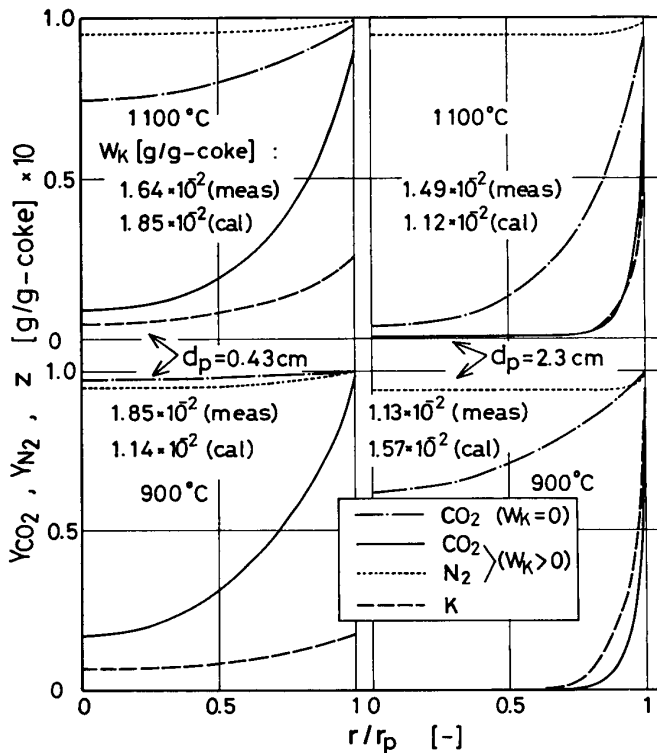


Fig. 14 Concentration profiles of CO_2 , N_2 and K within the coke particles. $Y_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} / y_{\text{CO}_2, b}$, $Y_{\text{N}_2} = y_{\text{N}_2} / y_{\text{N}_2, b}$, y_i : mole fraction of gas i . Gas composition: ③ (cf. Table 3).

させることを祭す。カリウムおよび反応の表層集中はカリウムによるコークス組織の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、高炉中においては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。

F は粒子内で一様でないので、 F の代表値 F^* を

$$F^* = F(W_K, p_{\text{CO}_2, b}) \quad (41)$$

とする。 W_K はコークス粒子のカリウム吸収量 (g/g-coke), $p_{\text{CO}_2, b}$ はガス本体の CO_2 分圧である。式(40)に対応して

$${}^0R_M = F^* R^0_M(y_{\text{CO}_2, b}) \quad (42)$$

$R^0_M(y_{\text{CO}_2, b})$ は $W_K=0$ のときのガス本体の CO_2 モル分率 $y_{\text{CO}_2, b}$ に対する反応速度である。カリウムを吸収した粒子に関するThiele数 ϕ_K は

$$\phi_K = \phi(F^*)^{1/2} \quad (43)$$

で与えられる。ここで

$$\phi = r_p(k/D_e)^{1/2} \quad (44)$$

$$k = \rho_a R_g T k_1 / 12. \quad (45)$$

r_p はコークス粒子の半径、 D_e は CO_2 の粒子内有効拡散係数⁴¹⁾、 ρ_a はコークスの見かけ密度である。

Fig. 15は式(42)の 0R_M に対する総括反応速度 R_M の比、すなわち、有効係数 η と ϕ_K との関係を示す。曲線は $W_K=0$ すなわち $F^*=1$ の場合の関係である。 F の粒子内非一様性は η の挙動と複雑にするが、 $W_K>0$ 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に、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。下方偏倚がほとんど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意味する。

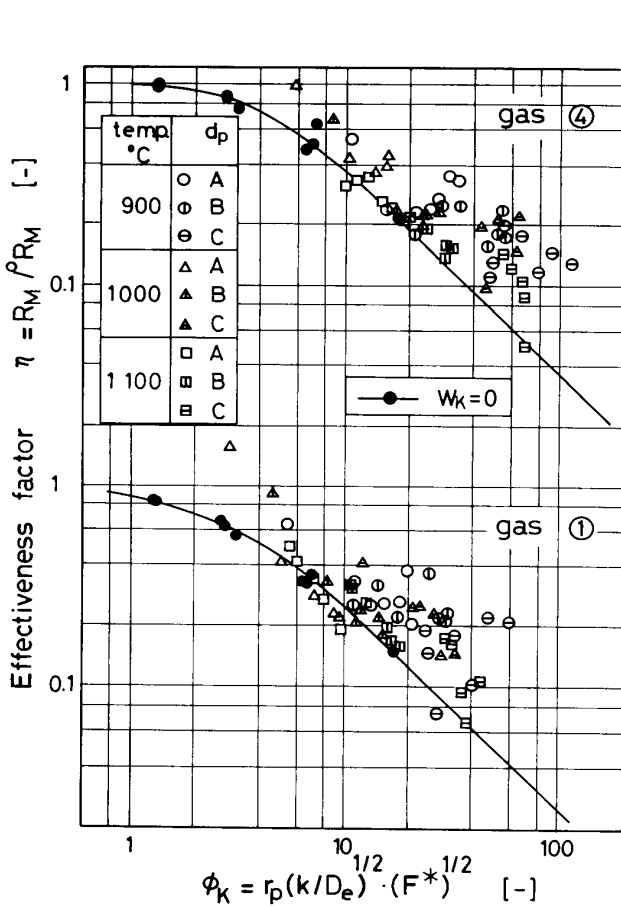


Fig. 15 Distribution of values of effectiveness factor, η referred to bulk gas composition. $R_M(W_K > 0)$: observed, $R_M(W_K = 0)$: calculated. Particle size A, B and C, and gas ① and ④: cf. Table 3.

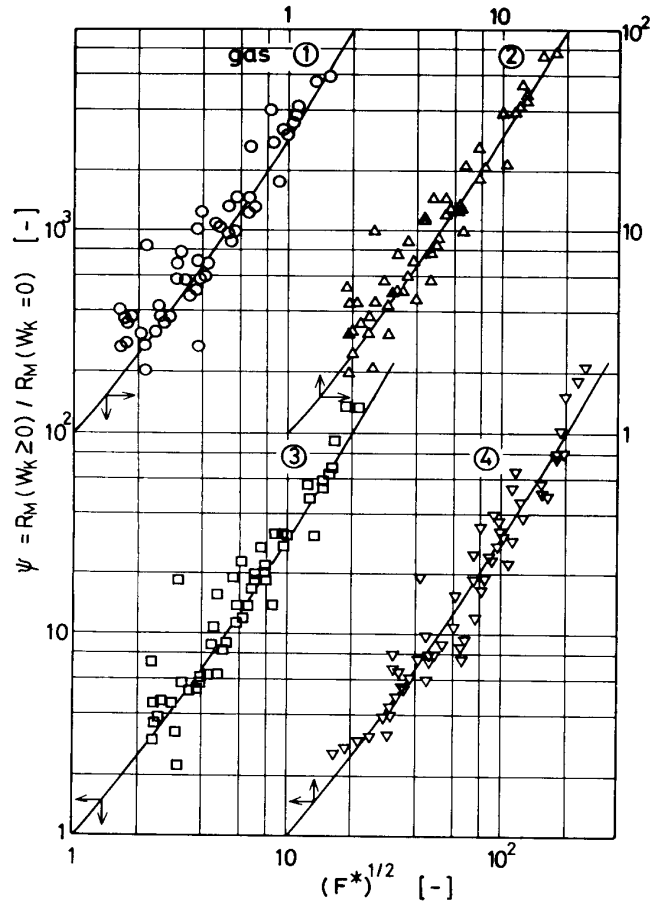


Fig. 16 Relationship between overall rate ratio, Ψ and catalytic factor, F^* . $R_M(W_K > 0)$: observed, $R_M(W_K = 0)$: calculated, $F^* = F(W_K, p_{CO_2, b})$, W_K : observed. Gas ① to ④: cf. Table 3.

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. 16 に示したように、 $W_K = 0$ の場合の総括反応速度（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

$$\log \Psi = 0.201(\log \sqrt{F^*})^2 + 1.28 \log \sqrt{F^*} \quad (46)$$

は全実験点を比較的よくもとめ得る。

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小さい。たとえば $W_K = 1\text{wt}\%$ 、 $p_{CO_2, b} = 0.1\text{atm}$ の場合、900°C から 1300°C への昇温は Ψ を 29 より 1.7 に減少させる。

6. 結 び

以上、高炉内におけるコークスの Boudouard 反応に関する速度論的諸現象の概観、反応機構と速度式に関する知見の整理、速度式の選択、およびカリウムの触媒効果について述べた。

既述のように、反応速度式に対する実証は比較的低い反応率（約30%以下）の場合に限られて

いる。高反応率の場合にはいわゆるコークス組織の反応選択性が顕在化するとともに^{18),42),43)}, 気孔率, 気孔表面積, あるいは気孔径分布等の物理性状の変化も著しくなる⁴³⁾。物理性状に関しては多孔質固体燃料に共通する現象である。コークスに関しては, 反応後組織の同定が容易でないこと, 反応と物理性状変化との対応を各組織ごとに行うことが困難なこと, あるいは各組織相了の配置状態の相異により同一の組織が異った反応速度を呈し得ること等⁴³⁾のため, 高反応率の場合を含む速度論的解析はまだ行われていない。今後の研究が望まれる。

42) 木庭敬一郎, 坂田康二, 井田四郎: 燃料協会誌, **60** (1981), 333.

43) 館 充: 原料炭の基礎物性部会報告書, (1982), 97, 日本鉄鋼協会.