

氏名	しげのよひと 重野芳人
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和 62 年 10 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 51 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻 前期 2 年の課程修了
学位論文題目	高温における Wicke-Kallenbach 法による炭材中ガス有効拡散係数の測定
論文審査委員	東北大学教授 大森 康男    東北大学教授 萬谷 志郎 東北大学教授 八木順一郎    東北大学助教授 小林 三郎

## 論 文 内 容 要 旨

高炉におけるコークスは、エネルギーおよび還元ガス源としてだけでなく通気、通液性の確保という大きな役割を有している。しかし、高炉シャフトおよびボッシュ部におけるソリューションロス反応に伴う強度劣化が引金となり、炉下部への降下中に機械的衝撃および摩耗によりコークスは粉化する。通気性を悪化させるのは、この粉発生が主な原因であることが明らかにされており、粉発生速度を求めるためにはソリューションロス反応速度を正確に予測する必要がある。数式モデルからその速度を求めるためには、ガス有効拡散係数ならびに反応速度定数を知る必要があり、従来、総括反応速度から逆にこれらの値を数式モデルを使用し求めてきた。しかし、数式モデルが必ずしも現象を忠実に反映するとは限らず、その場合得られた値は単なるパラメーターとなるため、物理的意味の明確な値を求めるにはそれらの直接測定が必要である。本論文では、従来、室温近傍の測定に限定されていた Wicke-Kallenbach 法を高温測定が可能なように改良し、コークスおよび黒鉛中のガス拡散流束ならびに圧力勾配下の流束（透過流束）を高温で直接測定した。また反応中のガス有効拡散係数の“その場”測定も行い、さらにソリューションロス反応に伴う摩耗強度も評価したもので、7章よりなる。

第 1 章は『緒論』であり、コークスのソリューションロス反応についての従来の研究を概説すると共に高炉におけるコークスの役割と本研究の基本的な考え方と目的について述べている。

第 2 章では『室温近傍におけるガス有効拡散係数』について述べる。室温近傍の測定は容易であ

り、これまでも多くの測定例がある。本研究ではコークス、黒鉛、還元鉄の拡散流束と全圧勾配下における流束(透過流束)を求め、これから粘性流、Knudsen 拡散および分子拡散に関する気孔構造因子(それぞれ、 $c_0$ 、 $c_1$ 、および  $c_2$ )を求めた。この結果、コークスではKnudsen 拡散は無視できるが還元鉄や黒鉛では無視できないことがわかった。また、室温近傍(0~150℃)でCO-CO<sub>2</sub>による炭材のガス有効拡散係数の測定を行い、これと総括反応速度から数式モデルにより求められた値とを比較したところ、データのばらつきの範囲内で一致することがわかった。

第3章は『冶金用多孔質体のガス拡散および粘性流に関する構造因子と気孔構造の関係』を求めたものである。非触媒反応の場合、反応中に気孔構造の変化を伴うので、非定常の反応を数式モデルによって解析するには、反応速度およびガスの移動速度と気孔構造との関係を求める必要が有る。しかし、冶金用多孔質体に関してはガス輸送と気孔構造の関係を系統的に調査した研究は極めて少ない。したがって、 $c_0$ 、 $c_1$ および  $c_2$ と気孔構造の関係を把握するために、種々の多孔質体の等圧における拡散流束と圧力勾配下における流束を測定し、これから各々の気孔構造因子を求め、さらに気孔分布を考慮した数式モデルから気孔構造因子を推定し、両者の比較を行った。この結果、気孔構造の単純なガラスフィルターの場合、 $c_0$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ ともに実測値と推定値は良く一致するが、冶金用多孔質体では両者の間には大きな差があることが判明した。これは細孔内拡散に関しては一端閉塞の気孔の存在が、粘性流れに関しては毛管中の流体力学的な流れの因子がガス輸送に対し大きな影響を与えるためと考えられる。

第4章は『高温におけるコークスおよび黒鉛のガス有効拡散係数の直接測定』について述べている。従来、高温における多孔質体中ガス有効拡散係数を求める方法としてはカニスター法が知られているが、この方法は等圧におけるガス拡散の測定や試料の反応途中における拡散を求めることができない。一方、Wicke-Kallenbach法はこのような欠点を有しないが、試料と試料ホルダー間のガス洩れを防止することができないため、高温での測定は従来行われていなかった。しかし、本研究では高温で液相を生成するセメント(Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系)を使用し、この問題の解決に成功した。Fig. 1に冶金および成型コークスの分子拡散に関する有効拡散係数( $c_2D_{i-j}$ )の温度依存性を示す。冶金コークスの場合、Ar-Heの  $c_2D_{i-j}$ は室温から1300℃まで直線的に増大するが、成型コークスの場合900℃以上ではコークスの組織が変化するので、上方に偏倚する。またCO-CO<sub>2</sub>系では約300℃を越える付近からC+2CO→CO<sub>2</sub>の反応が開始するため、見掛け上  $c_2D_{i-j}$ は直線から上方に偏倚する。一方、黒鉛の場合にはKnudsen拡散が

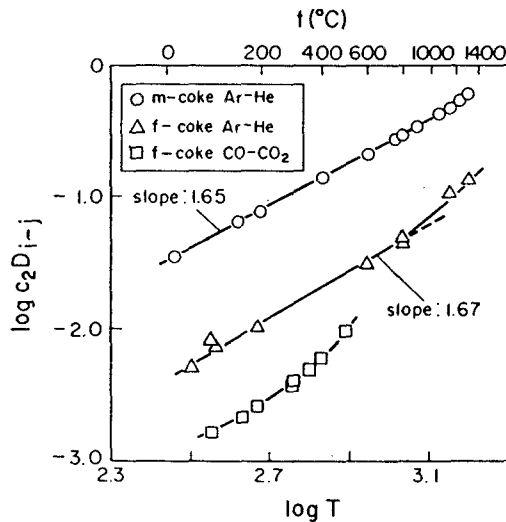


Fig.1 Temperature dependence of effective diffusivity through f-coke and m-coke.

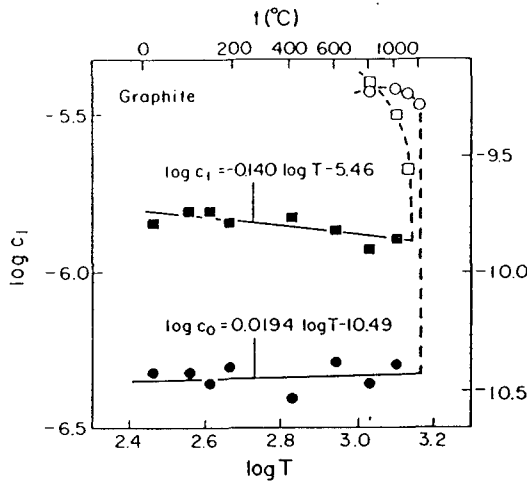


Fig. 2 Variations of the relative Knudsen diffusivity coefficient ( $c_1$ ) and the coefficient of D'Arcy flow permeability ( $c_0$ ) with temperature.

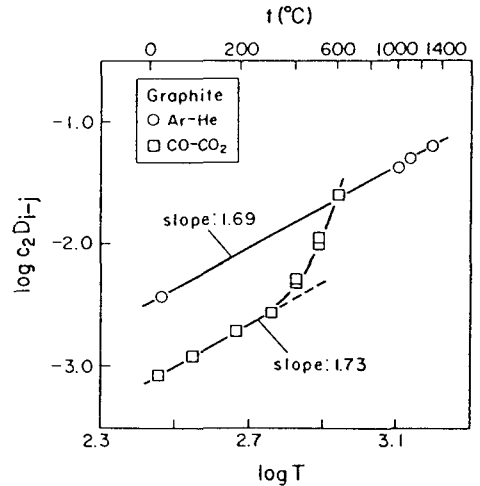


Fig. 3 Temperature dependence of effective diffusivity without the contribution of Knudsen diffusion through graphite.

無視できないので、20～1000℃で透過流束の測定より  $c_0$ 、 $c_1$  と温度の関係を求めた。結果を Fig. 2 に示す。この結果と等圧における拡散流束の測定結果から  $c_2D_{i-j}$  を求めたのが Fig. 3 である。この図に示すように、分子拡散の有効拡散係数だけを取り出せば、温度依存性は Chapman-Enskog からの理論式と非常によく一致することがわかった。したがって、これらの関係を用いることにより高温における拡散係数と室温近傍の値の相互の変換が可能となる。

第 5 章では『気孔構造変化に伴うコークス中のガス有効拡散係数の変化』について述べる。反応等の気孔構造変化に伴う有効拡散係数の“その場”測定は、本測定方法の大きな特徴であり、測定例として Fig. 4 には 1300℃、Ar-He 中における冶金コークスおよび黒鉛の  $c_2$  の時間変化、すなわち揮発分の蒸発による多孔質化を示す。それぞれの炭材は乾留温度により挙動が異なることがわかる。また Fig. 5 にはソリュションロス反応に伴う分子拡散の有効拡散係数と反応率の関係を示す。冶金コークス、成型コークスともに  $c_2D_{i-j}$  と反応率とはほぼ直線関係を有するが parallel pore model 等の構造モデルにより予想される値よりも直線の傾きは数倍大きい。これは反応の進行に伴い、一端閉塞の気孔が貫通するために気孔率の

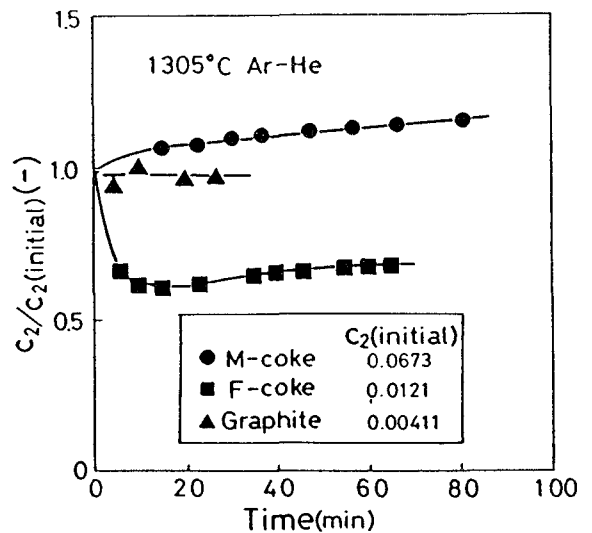


Fig. 4 Change of  $C_2$  divided by its initial value with time.

増大以上に拡散に有効な経路が増加するためと考えられる。

第6章では『ソリューションロス反応後におけるコークスの摩耗強度』について述べる。コークスの粉化特性を調べるためには、特に反応過程における強度が非常に重要であり、これを評価する方法として、高炉内のコークスの挙動に類似した回転強度試験法が使用されている。しかし、この試験方法では、コークス同志の摩耗およびコークス同志の衝突による破壊が同時に進行し、それぞれを独立に定量することは不可能である。そこで、従来、金属などの耐摩耗試験に使用されて来た回転円盤法を使用し、反応後コークスの摩耗強度を独立に定量化することを試みた。冶金および成型コークスを900と1100℃で各種酸化性雰囲気

( $\text{CO}_2\text{-N}_2$ およびこれに $\text{H}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ を少量混合したもの)中で反応させ耐摩耗強度と反応率の関係を調べた結果、耐摩耗強度の低下は基質強度の低下よりむしろ反応に伴い気孔壁が薄くなることによるコークス塊の強度低下により起こるという結論を得た。

第7章は『結論』であり、コークスおよび黒鉛の室温から高温までの広い温度範囲にわたる有効拡散係数の温度依存性、ソリューションロス反応過程における有効拡散係数の変化ならびにソリューションロス反応後の耐摩耗強度に関して、各章で得られた本研究の成果を総括した。

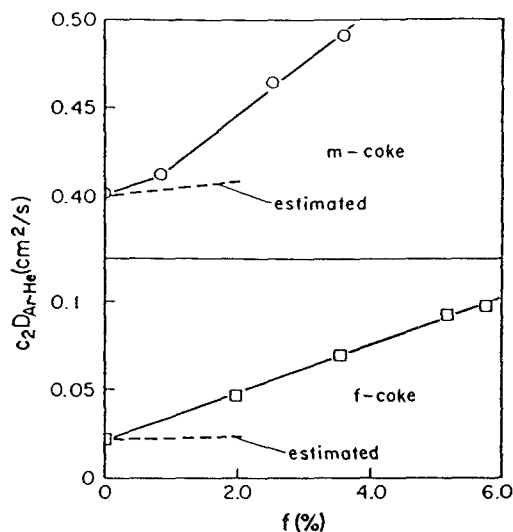


Fig.5 Relation between effective diffusivity and fractional conversion through m-coke and f-coke. The samples were reacted at 900°C with  $\text{CO}_2$  and diffusivity was measured at the same temperature.

## 審査結果の要旨

高温における製錬気-固反応の総括反応速度を求める際に、多孔質体の非触媒反応に伴うガスの拡散および粘性流の評価が必要となる。本研究は、拡散流束の基本的測定方法として知られている Wicke-Kallenbach 法を 1000℃ を越える高温において測定可能な装置を考案し、高炉操業の安定性と効率を支配するコークスの CO<sub>2</sub> による酸化反応過程のガス有効拡散係数（以下、De と略称）の“その場”測定を行い、反応に伴う気孔構造および強度の変化について研究した成果をまとめたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、室温近傍において、コークス、還元鉄などの多孔質体の拡散流束と全圧勾配下における流束を Ar-He 系を用いて測定し、分子拡散、クヌードセン拡散、粘性流を支配する気孔構造因子の数値ならびに De 値を決定している。

第 3 章では、冶金用およびその他の多孔質体の測定により決定された構造因子の数値と従来提案されている気孔構造モデルによる推算値の比較を中心として理論的に考察している。

第 4 章では、高温において Wicke-Kallenbach 法による De の測定を行う場合、試料と試料セル間のガス気密性を保障する接合剤の開発が不可欠として、その接合法を検討した結果を述べている。最高温度 1300℃ までの拡散流束の測定のため、高温において固-液共存相となるように組成調整した Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系セメントを用いれば、試料と試料セル間の気密性が保持され、また両者の熱膨張率の差に起因する応力を緩和できることを見出し、室温より 1300℃ まで連続的にコークスの拡散流束を測定することに成功している。これは貴重な成果である。

第 5 章では、第 4 章で述べた方法により、コークスの CO<sub>2</sub> による酸化反応過程の De を測定した結果を述べている。従来、提案されている気孔構造モデルによる De の推算値と比較すれば、実測値の反応率依存性が数倍大きい結果を得ている。この理由として未反応コークスの一端閉塞気孔が反応進行に伴い、相互に貫通するためと説明している。

第 6 章では、コークスの CO<sub>2</sub> による酸化反応後の耐摩耗強度を回転円盤法を用いて測定する方法を提案し、コークスの耐摩耗性と気孔構造変化の相関について論じている。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、高温における気-固系非触媒反応に伴うガス拡散および粘性流の直接測定法を提案し、これをコークスの酸化反応に適応して、高炉内におけるコークスの反応性と強度の評価に有用であることを示したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。