

論 文

UDC 546.26-162 : 541.127 : 66.094.3

800-1070°C に加熱したグラファイト小球の
空気酸化反応速度*

森山 昭**・谷口 平光***・吉田 幸生****

Rate of Air-Oxidation of Graphite Sphere Heated in the Temperature
800-1070°C

Akira MORIYAMA, Hiramitsu TANIGUCHI, and Yukio YOSHIDA

Synopsis:

Rates of the air-oxidation of a graphite sphere heated in the temperature range between 800 and 1070°C were studied. At higher temperatures more than 850°C the reaction was controlled by the gas-film diffusion and the observed rates of the reaction well coincided with the theoretical prediction. In the heating at 850°C the progress of reaction was affected by the chemical reaction and the intraparticle diffusion processes.

1. 緒 言

ブラッシュカーボンの球および円柱状小試料につき、HOTTEL ら^{1)~3)}は、反応に伴う試料の形状変化が無視できる条件をえらび、空気による酸化反応の速度を観測し加熱温度 800°C 以上でいどの高温領域の律速段階がガス境膜拡散過程であると推論した。一方、ROSSBERG ら⁴⁾は、高純度グラファイトの空気酸化反応が 1200°C 以上で境膜拡散律速になると述べている。両者^{1)~3)4)}の推論の基本的な根拠は、比較的初期の反応段階で観察された反応速度が上述した温度の領域で境膜拡散過程に特徴的な低い温度依存性を示すという事実であつたが、十分高い反応率にいたるまでの実測値を記述するにたる速度モデルの検討は行なわれていない。

本報では、800~1070°C の加熱条件下で単一グラファイト小球と空気流との反応実験を行ない、反応の進行に伴う粒径の変化、試料の温度上昇および反応生成物 CO/CO₂ の生成比を考慮し、高い反応率にわたる反応進行を記述できる速度モデルについて考察する。

2. 実 験

石英スプリング式熱天秤を使用し 2800~3000°C 焼成のグラファイト化した工業用カーボンレンガ ($\rho_c = 1.77$ g/cm³, $\epsilon' = 0.11$) からきり出した 1.0~1.3 cm 直径の球形グラファイト粒子の酸化反応に伴う重量変化を測定した。あらかじめ試料を懸垂した石英反応管 (内径 3.6

cm, 加熱部長さ 30 cm) 内に窒素を流して、外部から電熱加熱する。固体試料の近傍に石英保護管を介して挿入した熱電対が所定の反応温度に達したことを確認して、窒素流から空気流に切りかえる。空気の流量は 200~1400 cm³(N.T.P.) / min の一定値に調節される。試料グラファイトの下方からの空気流の予熱は十分であることを確かめた。加熱温度は 800, 850, 900, 1000 および 1070°C の各レベルに自動調節する。これらの条件では粒子レイノルズ数は 3~10 の範囲であつた。重量測定と別に、試料の中心に熱電対を埋めて加熱温度 850°C のさいの反応に伴う試料の温度変化を記録測定した。試料中心への熱電対の埋めこみは、まず、ボール盤を使用して試料表面から中心を通る半径上に直径 3 mm の穴をあけて準備する。べつに、試料グラファイトの微粉末に相当量の白砂糖を加えて乳鉢中で少量の水を滴下しながら捏和してえたペースト状混合物を上記の穴につめる。つぎに、直径 0.45 mm の白金-白金-ロジウム熱電対を外径 2.80 mm の 2 穴絶縁管に通して、高温接点が試料中心にほぼ位置するよう、このペースト中に押しこみ、85°C で 1h および 150°C でさらに 1h 乾燥加熱した。

3. 実験結果および解析

3.1 粒子表面および粒子内部における反応および物質移動過程

グラファイト粒子内部への O₂ の拡散が無視できるていどに小さく、C と O₂ の反応が粒子の外表面だけで進

* 昭和51年5月6日受付 (Received May 6, 1976)

** 名古屋工業大学材料開発研究施設 (Material Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Gokisyo-cho Showa-ku Nagoya 466)

*** 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo)

**** 加藤通商(株) (Katō Trading Co.)

行する場合には、粒径の変化が、直接、試料の重量変化に比例するはずである。一方、O₂ が気孔を通じて粒内に入し、粒子内部でCとO₂ とが反応する場合には、粒子径はほとんど変化することなく、試料の重量が減少する。そこで、反応終止時の粒子の外径を測定して、反応開始時の粒子外径との差から反応によつて失われた粒子の外部のみかけ体積を算出すれば、これが、CとO₂の反応における外表面上での反応および物質移動過程の寄与の尺度となるはずである。

一定反応条件で到達した粒子反応率を f 、反応開始時および終止時の試料半径をそれぞれ r_0 および r_c とすると、この反応における粒子表面での反応および物質移動過程の寄与率 E が(1)式で求められる。したがつて、粒内で進行する諸過程の寄与率は $1-E$ となる。

$$E = (1 - r_c^3 / r_0^3) / f \dots\dots\dots (1)$$

加熱温度 850°C で得られた実験結果について、(1)式に基づく E の計算値を Table 1 に示す。気固反応では、一般に、反応温度が上昇すれば粒内での反応および拡散過程の寄与率が減少するので、すくなくとも 850°C 以上の加熱温度の範囲でそれらが反応進行に占める役割はかなり小さいといえる。

3.2 反応中の固体の温度上昇

炭素と酸素の反応の機構について 2 種類の考え方がある。一つは、気相境膜内で CO と O₂ との均一相反応が進行し、この反応の生成物 CO₂ が固体表面で C と反応して CO を生成するというもので、SPALDING⁵⁾ および HELD⁶⁾ の速度理論が知られている。いま一つは、C と O₂ の反応は固体表面上でのみ進行するとする考え方である。PARKER ら³⁾ は円柱状小試片の表面付近の気相成分を分析して、その実験結果が後者の機構に相当すると述べた。ここでも、この後者の考え方にたち、グラファイト球の表面上で(2)式で示す不均一相反応が進行するものと仮定する。

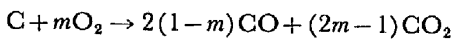


Table 1. Contributions of the reaction and/or the mass transfer processes at the external surface to solid carbon oxidation on heating at 850°C.

Air flow rate cm ³ (N.T.P.) / min	2r ₀ cm	2r _c cm	f	E
200	0.995	0.810	0.561	0.821
400	1.000	0.580	0.859	0.937
600	1.005	0.590	0.851	0.938
800	1.000	0.523	0.917	0.935
1 000	1.000	0.505	0.917	0.950
1 200	0.993	0.500	0.909	0.959
1 400	1.013	0.550	0.879	0.956

$$(0.5 \leq m \leq 1.0) \dots\dots\dots (2)$$

(2)式の化学量論係数 m の値は試料の性質および反応条件に依存してきまり、実験的に定めるべき値である。ROSSBERG ら⁴⁾ および ARTHUR⁷⁾ によれば、反応による CO/CO₂ の生成比は反応温度の支配的な影響をうける。両者⁴⁾⁷⁾の結果に基づけば 800°C 以上の反応温度で CO がつねに CO₂ より多量に生成する。しかし、これらの研究者⁴⁾⁷⁾が示した CO/CO₂ 生成比には 2~6 倍の差異がある。一方、PARKER ら³⁾によれば、表面温度が 678~1 149°C の固体上で CO がほとんど生成されない。

さて、(2)式の反応により、炭素の単位質量当り放出される反応熱 ($-\Delta H^*$) は(3)式から計算できる。

$$-\Delta H^* = \frac{1}{12.01} \left[2(1-m)(-\Delta H_{CO}) + (2m-1)(-\Delta H_{CO_2}) + \int_{298}^{T+273} \{ C_{P,C} + mC_{P,O_2} - 2(1-m)C_{P,CO} - (2m-1)C_{P,CO_2} \} dT \right] \dots (3)$$

(3)式右辺の生成熱および比熱の値は文献値⁸⁾を参照できる。

前節の結果に基づき、反応熱が、ほぼ全量、試料表面で発生し、その一部が粒子内に伝わるのが実際であるが、いま、極限の場合として、粒子外への熱損失がない場合を考える。また、実際には反応とともに粒径が減少するけれども、ここでは、粒径が一定にとどまる状況を考えてみよう。粒子表面上での反応に伴う発熱量さえ十分大きく見積るならば、この問題で評価される粒子の表面温度と中心温度の差の値は、実際の反応における表面および中心温度の差の最大限度を与えると考えることができる。ここで設定した極限問題の解はグラフの形で知られている⁹⁾ので、そのグラフから、粒子表面と中心の温度差の最大値が(4)式で表現できる。

$$\Delta T_{max.} = 0.5r_0q/k_e \dots\dots\dots (4)$$

実験結果に基づき、 $k_e = (1 - \epsilon')k_c = (1 - 0.2)(9.00) = 7.20 \text{ cal/cm} \cdot \text{C} \cdot \text{min}$ 、 $r_0 = 0.5 \text{ cm}$ 、 $q = (-\Delta H^*)(r_0/3)$ 、 $\rho_c(df/dt) = (7800)(0.5/3)(1.77)(0.03) = 69.00 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{min}$ を代入すると $\Delta T_{max.} = 2.4^\circ\text{C}$ となり、固体球の温度は事実上、内部で一様とみなすことができる。

さて、酸素がグラファイトと接触し、反応が始まると 2 min ていどの後に試料表面が赤熱状態となるのが肉眼で認められた。そこで、赤熱状態に達して以後の試料球のまわりの熱収支が(5)式で表わせる*。

* 加熱温度 850°C、流速 800cm³/min のさいの実測値から(5)式左辺に含まれるべき $\epsilon_{p,s}w_s(dT/dt)$ 項は(5)式左辺の $1/50(m=0.5)$ で $\sim 1/200(m=1.0)$ となり、擬定常仮定が成立することがわかつた。ただし、反応の初期(0~2min)には、ある程度の誤差をもたすが、反応進行に大きく影響することはない。

$$(4/3)\pi r_0^3 \rho_c (-H^*) df/dt = 4\pi r_0^2 (1-f)^{2/3} (h_c + h_r)(T - T_e) \dots (5)$$

T_e はもとの加熱温度である。また、 h_c および h_r は (6)式(Ranz-Marshall式)および(7)式で与えられる。

$$2h_c r_i / k_f = 2.0 + 0.60(2r_i u \rho_f / \mu_f)^{1/2} (c_{pf} \mu_f / k_f)^{1/3} \dots (6)$$

$$h_r = \epsilon \sigma \{ (T + 273)^4 - (T_e + 273)^4 \} / (T - T_e) \dots (7)$$

(6)式の k_f として空気の熱伝導度¹¹⁾を使用する。また μ_f の計算は純粋気体に関する Hirschfelder 式¹²⁾および混合ガスに関する Wilke 式¹³⁾を使用して行ない、 m の設定値に応じて境膜内気相成分濃度を直線的分布に基づく平均組成から算出した。 $m \approx 1.0$ の場合に生ずる対流は無視できるとした。 ρ_f も境膜内各成分濃度の直線分布に基づく平均組成に対して計算した。また、以上の物性値の計算で境膜の平均温度として、グラファイトの表面温度と加熱温度の算術平均値を採用した。(7)式に含まれる ϵ は文献値¹⁴⁾から 0.825 で一定と仮定した。 c_{pf} については気体組成について加減性がなりたつものとしている。

以上に基づき、加熱温度 850°C、空気流速 800 cm³ (N.T.P.) / min の場合の反応について df/dt の実測値から計算した試料の温度変化を実測結果と比較したのが Fig. 1 である。この結果、 $m=0.8 \sim 1.0$ が実験結果に対応し、CO₂ より CO を多く生成するとした ROSSBERG ら⁴⁾および ARTHUR⁷⁾の場合ではなく、むしろ、CO がほとんど生じないとした PARKER ら³⁾の場合に近い表面での反応または物質移動過程が進行すると考えられ

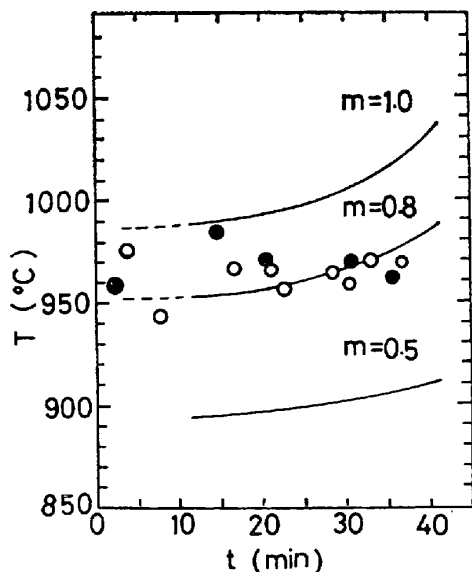


Fig. 1. Temperature rises of solid during reaction repeated under the identical condition (heating at 850°C; air flow rate 800 cm³/min).

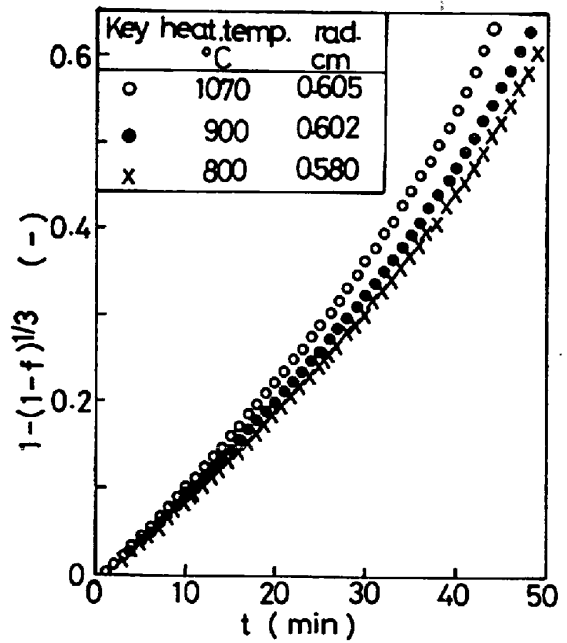


Fig. 2. Failures in applicability of Eq. (8) to experimental results.

る。

3.3 反応の速度式

粒子表面で進行する過程としては化学反応および境膜拡散過程が考えられる。前者の律速条件下では、よく知られた(8)式が実験結果に適用できる。

$$1 - (1 - f)^{1/3} = (k c_0 M_c / m \rho_c r_0) t \dots (8)$$

この場合、 m および k は一定である。(8)式の適用性を検討したのが Fig. 2 であるが、式の直線性がみだされない。

一方、境膜拡散律速条件下では、Froessling の(9)式を用いて、速度式(10)を導くことができる(付録参照)。

$$Sh = 2.0 + 0.55 Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \dots (9)$$

$$df/dt = \alpha (1 - f)^{1/3} + \beta (1 - f)^{1/2} \dots (10)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= 3c_0 M_c D_{O_2} / m \rho_c r_0^2 \\ \beta &= 0.825 (c_0 M_c D_{O_2} / m \rho_c r_0^2) \\ &\quad (2r_0 u \rho_f / \mu_f)^{1/2} \cdot (\mu_f / \rho_f D_{O_2})^{1/3} \end{aligned} \right\} \dots (11)$$

α および β が反応中、一定であるとして、実験結果に(10)式を適用し、最小2乗法から、これらを決定できる。この方法に基づく(10)式の適合性は Fig. 3 および 4 によく示されている。Fig. 3 の方法による α および β の決定には、反応初期のデータの数値微分に伴う誤差を抑える目的で反応開始後 6 min 以降のデータを使用した。こうして定めた α および β に基づく反応率-時間関係の計算値は、Fig. 4 において実験結果と比較された。

Fig. 5 はこの反応に及ぼす加熱温度の効果を示したもので、加熱温度の 200°C の増加によつて反応速度は 20

%ていど増加するに過ぎない。Fig. 3~5の結果は境膜拡散律速機構を支持している。

3.4 反応速度の推算

反応が境膜拡散律速であるとするれば、熱収支式(5)と物質収支式(10)とによつて反応の進行が記述できるはずである。そこで、(5)および(10)式に含まれる各速度パラメータをそれぞれの定義式(6)、(7)および(11)式に基づいて理論的に推算し、計算結果と実験結果を比較する。この場合、量論係数 m の値が問題であるが、Fig. 1の結果にみるような反応進行に伴う m の値の変化を考慮することは実際的ではない。そこで、 m が反応中に一定にとどまるものとの前提を設けて検討の結果、 $m=1.0$ の場合がほぼ反応進行に関する実験結果に適合し、この点からも、本報の場合が粒子表面でほとんどCOを生じ

ない場合と考えることができる。境膜内の物性値は、(6)式の場合と同様に m の値に対応した境膜内気相成分濃度の直線分布の平均値および試料表面温度と加熱温度の算術平均値に基づき、刻々、変化するとして推算した。空気流本体での c_0 および u の値は加熱温度に基づいて計算する。以上の計算の結果を実測値と比較したのがFig. 6である。図から、 800°C の加熱温度の場合を除いて計算曲線は実験結果にほぼ適合することがわかる。 800°C の場合、 m を1.0以下の小さい値にしても、一層、計算結果と実験結果との差がひろがるので、境膜拡散律速モデルによる説明が困難である。おそらく 800°C の

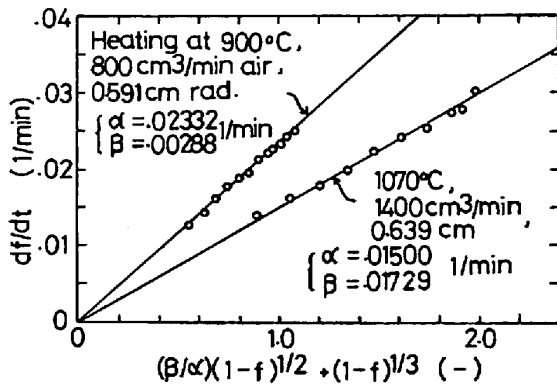


Fig. 3. Applicability of Eq. (10) with constant parameters α and β to experimental results.

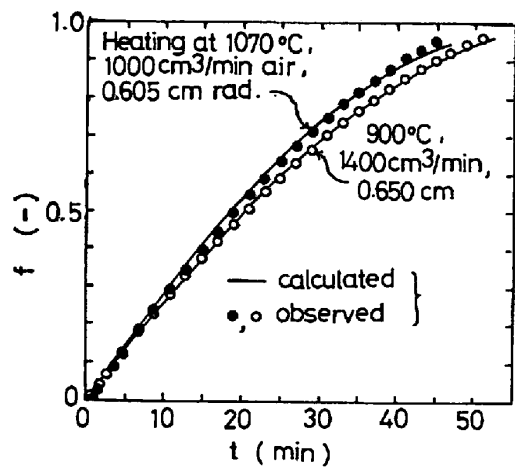


Fig. 4. Calculated progressions of the reaction by means of Eq. (10) in which α and β were determined by the method of the least square, and observed results.

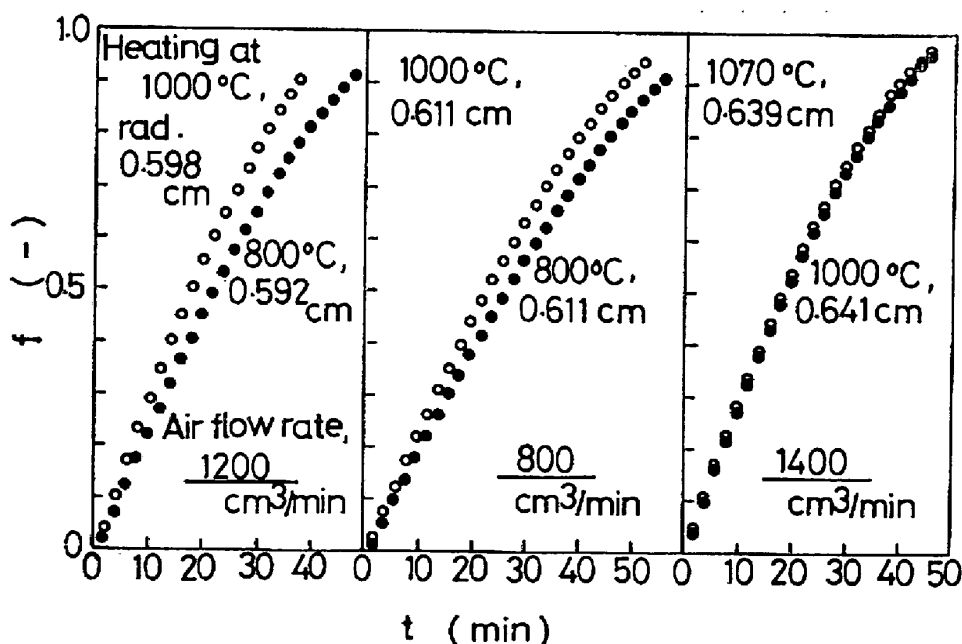


Fig. 5. Dependencies of the reaction progresses on the heating conditions.

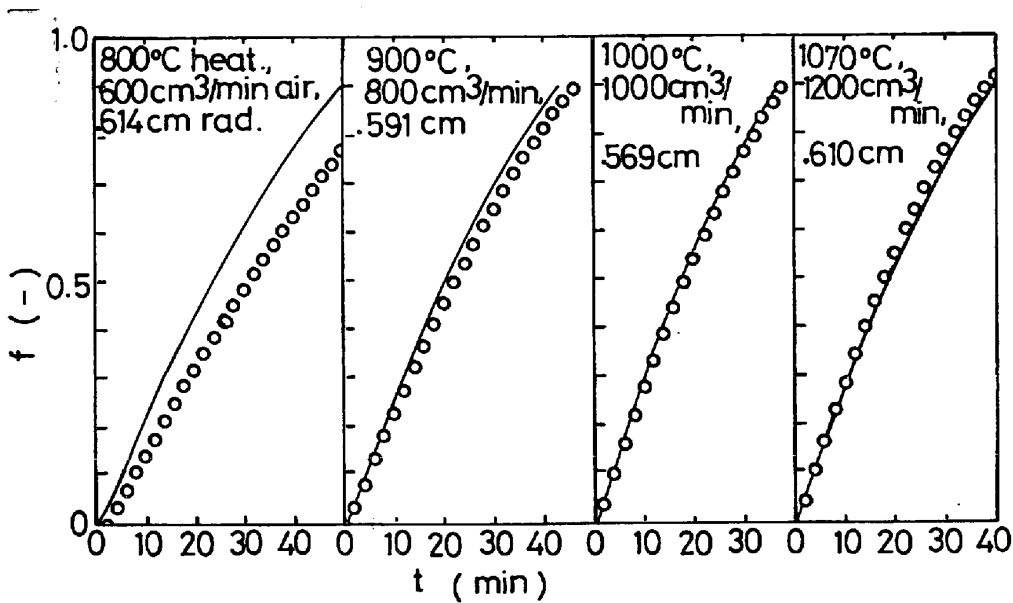


Fig. 6. Theoretical progressions of the reaction based on Eqs. (5)~(7) and observed ones.

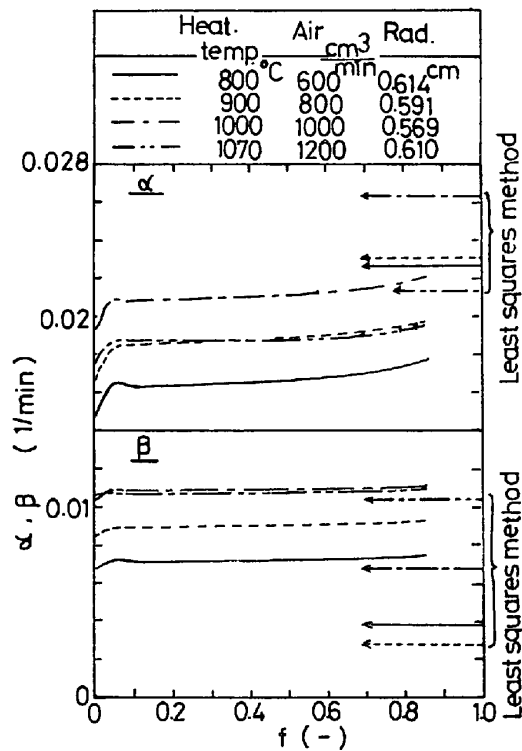


Fig. 7. Comparisons of the theoretically estimated α and β with ones determined from the least squares method in applying Eq. (10) to experimental results.

加熱条件では、化学反応あるいは粒内拡散過程の抵抗が寄与するのであろう。

3.3 節に述べた最小 2 乗法に基づく α および β を本節の計算に基づく α および β と比較したのが Fig. 7 であるが、どの場合も、 α については最小 2 乗法に基づく値が、また、 β については本節の計算結果がより大きくな

り、2 組の (α , β) の値の差異の一般的傾向を示すものと思われる。

4. 結 言

加熱温度 800~1070°C, $Re < 10$ の条件下での実験結果に基づき、グラファイト小球の空気酸化反応の速度モデルについて考察した。

850°C 以上の加熱温度で、反応は境膜拡散過程律速と考えることができる。その進行経過は、粒子の粒径変化、温度上昇および反応生成物 CO/CO₂ 比を考慮して境膜拡散理論から説明できる。本実験の場合、固体表面上で CO がほとんど生成されないと考えたモデルによって反応進行を記述できる。

800°C の加熱温度の条件下の反応進行に化学反応過程および粒内拡散過程の寄与が認められ、境膜拡散律速モデルによつては説明は困難である。

カーボンレンガを提供された揖斐川電工株式会社に感謝の気持ちを表明します。

付 録

境膜拡散律速条件下で粒子外表面での酸素の移動速度はグラファイト粒子径の減少速度と次式で関係づけることができる。

$$-(m\rho_c/M_c)dr_i/dt = k_g c_0 \dots\dots\dots (A1)$$

一方、物質移動係数 k_g は、(9)式より

$$k_g = (D_{O_2}/2r_i) \{2 + 0.55(2r_i u \rho_f / \mu_f)^{1/2} (\mu_f / \rho_f D_{O_2})^{1/3}\} \dots\dots\dots (A2)$$

(A2)式を(A1)式に代入して、 $r_i = r_0(1-f)^{1/3}$ の関係を考慮すれば、

$$\frac{df}{dt} = (3c_0 M_c D_{O_2} / 2m \rho_c r_0^2) (1-f)^{1/3} \{2 + 0.55(1-f)^{1/6} (2r_0 u \rho_f / \mu_f)^{1/2} (\mu_f / \rho_f D_{O_2})^{1/3}\} \dots \dots \dots (A3)$$

すなわち(10)式が導ける。

記号

c_0 : 空気中の酸素濃度, gmol/cm³
 c_{pf}, c_{ps} : 境膜内気体比熱および粒子比熱, cal/g·°C
 $c_{p,CO}, c_{p,CO_2}, c_{p,O_2}$: グラファイト, CO, CO₂ および O₂ の比熱, cal/gmol·°C
 D_{O_2} : 空気中の O₂ の拡散係数, cm²/min
 f : 粒子反応率, —
 h_c, h_r : 対流および放射伝熱係数, cal/cm²·°C·min
 $-\Delta H_{CO}, -\Delta H_{CO_2}$: 25°C における CO および CO₂ の生成熱, cal/g·mol
 $-\Delta H^*$: 反応熱, cal/g(C)
 k : 反応速度定数, cm/min
 k_c : グラファイトの熱伝導度, cal/cm·°C·min
 k_e : 粒子の有効熱伝導度, cal/cm·°C·min
 k_f : 空気の熱伝導度, cal/cm·°C·min
 k_g : 物質移動係数, cm/min
 m : 化学量論係数, —
 M_c : 炭素の分子量, g/g mol
 q : 反応による発熱速度, cal/cm²·min
 r_0, r_i, r_c : 初期, 反応中および反応終止時の試料半径, cm
 Re : 粒子レイノルズ数, —
 Sc : シュミット数, —
 Sh : シャーウッド数, —
 t : 反応時間, min
 T, T_e : 試料温度および加熱温度, °C
 ΔT_{max} : 試料表面と中心の最大温度差, °C
 u : ガス流速, cm/min

w_s : 試料重量, g

ε : 放射率, g

ε' : 粒子気孔率, —

μ_f : 境膜内気体粘度, g/cm·min

ρ_c, ρ_f : 試料の炭素密度および境膜内気体密度, g/cm³

σ : ステファン・ボルツマン定数, 81.2619(10)⁻¹² cal/cm²·°K⁴·min

文献

- 1) C. M. TU, H. DAVIS, and H. C. HOTTEL: Ind. Eng. Chem., 26(1934), p. 749
- 2) H. DAVIS and H. C. HOTTEL: Ind. Eng. Chem., 26(1934), p. 889
- 3) A. S. PARKER and H. C. HOTTEL: Ind. Eng. Chem., 28(1936), p. 1334
- 4) M. ROSSBERG and E. WICKE: Chem. Ing. Tech., 28(1956), p. 181
- 5) D. B. SPALDING: Fuel, 30(1951), p. 121
- 6) E. F. M. van der HELD: Chem. Eng. Sci., 14(1961), p. 300
- 7) J. R. ARTHUR: Trans. Farad. Soc., 47(1951), p. 164
- 8) O. KUBASCHEWSKI and E. L. L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, (1958), p. 225 [Pergamon Press]
- 9) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids, (1959), p. 242 [Clarendon Press]
- 10) W. D. KINGERY: Introduction to Ceramics, (1967), p. 504~507, [J. Wiley]
- 11) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1968), p. 51 [丸善]
- 12) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1968), p. 42 [丸善]
- 13) 佐藤一雄: 物性定数推算法, (1970), p. 99 [丸善]
- 14) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1968), p. 26 [丸善]
- 15) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1968), p. 129 [丸善]