

論 文

UDC 669.046.5.001.57 : 541.127.013

噴流ガスによるグラファイトの酸化に関する速度論的研究*

谷口 尚司**・菊池 淳***・前田 四郎***

Kinetics of the Oxidation of Graphite by the Impinging Jet of Gas

Shoji TANIGUCHI, Atsushi KIKUCHI, and Siro MAEDA

Synopsis:

A study has been made of the oxidation rate of graphite by the impinging jet of CO₂-CO mixtures, in order to analyze the mass-transfer characteristics in the gas phase in the reactor used for kinetic studies on the refining reactions between gas and molten metal.

The results obtained are as follows:

1) The rate of oxidation at 1500°C is controlled by the mass transfer in the gas phase. Average Sherwood numbers $Sh (=k_G d/D)$ are correlated by the equation,

$$Sh = n(r_s/d)^{-1.5} (du \rho/\mu)^{0.66} (\mu/\rho D)^{0.5} \quad (n = 0.32 \pm 0.06),$$

where k_G is the mass-transfer coefficient for gas phase, d the inside diameter of nozzle, r_s the radius of graphite specimen, u the velocity, ρ the density, μ the viscosity, and D the diffusion coefficient of gas. The properties of gas and u are calculated at the reaction temperature under atmospheric pressure, based on the composition and flow rate of the gas entering the reactor. Average Sherwood numbers for the decarburization of liquid iron estimated from published data are roughly consistent with those given by the above equation.

2) The chemical reaction rate ($-r_A$) of oxidation of graphite in carbon dioxide at temperatures from 1000°C to 1300°C is expressed by the equation,

$$-r_A = k_1 p_A^s \quad (k_1 = 117.5 \exp(-43800/RT)),$$

where k_1 is the rate constant of the reaction ($\text{CO}_2 + \sigma \rightarrow \text{CO} + \text{O} \cdot \sigma$, $\sigma = \text{active site}$, $\text{O} \cdot \sigma = \text{adsorbed oxygen}$), p_A^s the partial pressure of CO₂ at the surface of graphite, R the gas constant, and T the reaction temperature.

1. 緒 言

気-液系精錬反応の速度論的研究をおこなう際には、用いる反応器の物質移動特性をぜひ知っておく必要があると考えられる。

この観点から前報¹⁾において、その速度論的研究によく用いられているるつぼ型反応器（その反応器内では溶鉄は高周波誘導攪拌されており、またノズルよりガスが溶鉄表面に噴射され、気-液界面で反応が進行している）の気相内物質移動特性を常温下のモデル実験で検討し、気相内物質移動に関する実験式を得た。

さらに、CO₂-COによる溶鋼の脱炭反応速度の文献値からいくつかの仮定のもとに得た気相内物質移動係数も、モデル実験で得た式と類似の式でほぼあらわしうることを示した。

しかし、脱炭反応の反応条件とモデル実験の実験条件とはかなりことなっていたので、得られた実験式で脱炭

反応条件下の気相内物質移動を十分にあらわしうるか否かについては検討の余地が残された。

ところで、前報でも指摘したように、脱炭反応条件下では気相内物質移動に気-液界面形状、気-液界面流動などの因子が相互に複雑に関与していると考えられ、これらすべての因子を考慮して気相内物質移動を検討することはきわめて困難と考えられる。

そこで本研究ではCO₂-COによる脱炭反応の条件を、i) 気-液界面は平坦、ii) 気-液界面流動がない、と単純化した場合の気相内物質移動現象を実験的に検討することを目的として、噴流ガスによるグラファイトの酸化反応実験をおこなった。

川上ら²⁾³⁾も本実験と同様のグラファイトの酸化反応実験をおこなっている。しかし川上らはグラファイトの酸化反応の律速段階を明らかにしておらず、したがって酸化反応が気相内物質移動で律速される条件は不明である。

* 昭和49年11月本会講演大会にて発表 昭和51年9月24日受付 (Received Sept. 24, 1976)

** 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

*** 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba Aramaki Sendai 980)

そこで本報では 1) まず 1000~1500°C における酸化速度に關与する諸因子の影響を実験的に検討し、酸化反応が気相内物質移動で律速される条件を求めた。ついでその条件下における気相内物質移動に関する実験式を求めた。この結果を用いて前報と同様 CO₂-CO~溶鋼系の気相内物質移動についても考察した。また CO₂-CO~グラファイト系の気相内物質移動機構が実験的に明らかにされたので、2) 酸化反応が気相内物質移動律速とみなし得ない場合についても気相内物質移動と化学反応の2つの過程を考慮して酸化速度を解析し、それより化学反応機構について考察してみた。

2. 実験方法

まず、Fig. 1 に実験装置の概略を示した。Ar は反応器昇温時の雰囲気ガスとして用い、CO は反応ガス CO₂ の希釈ガスとして用いた。いずれのガスも常法により精製した。

つぎに Fig. 2 に反応器本体の概略を示した。ガス予熱炉①、②はいずれもエスイット (Fe-Cr-Al-Y 系) 線抵抗炉で、石英製反応管(内径 70 mm) ⑨内の予熱炉は外径 42 mm、長さ 170 mm のものである。ガス導入管③およびノズル⑤はいずれも石英製で、ガス導入管内には石英の小片④が充填されている。

グラファイト試料⑥ (直径 37 mm、高さ 30 mm) としては高純度の電極用グラファイト (日本カーボン(株)製、SEG-RH、灰分 20ppm 以下) を用いた。反応ガスと接触する試料の上面をエメリー紙で研磨し、試料の側面および底面をアルミナペーストで被覆し、それをアルミナなつぽ⑦ (内径 38 mm、外径 50 mm、高さ 37~67 mm) 内に挿入した。

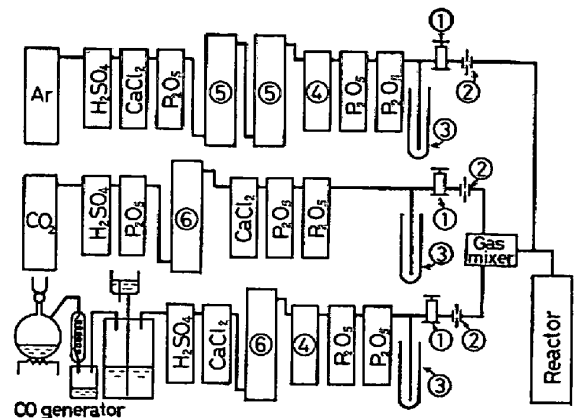
グラファイト試料の加熱は高周波誘導加熱炉によつた。高周波発振器は 20kW、370kHz のものである。

試料内部の温度は接地したモリブデン管内の熱電対 (Pt-Pt·Rh, 0.5 mm φ) ⑩により測定した。モリブデン管とグラファイト試料間はアルミナ保護管で絶縁されている。熱電対先端の位置は試料上面より数 mm 下のところで、本研究ではこの位置の温度を反応温度 (t°C) とみなした。

グラファイトの酸化速度は試料重量の経時変化より求めたが、その重量は自動記録式の直示天秤(秤量 1100g、感量 10mg) ⑬により求めた。

実験はつぎのようになつた。

まず反応器内のガスをアルゴンで置換し、ガスの予熱炉が 1150°C に達したのち高周波誘導加熱炉で試料を加熱し、試料を所定の温度に保つ。試料の重量変化がない



① Needle valve, ② Orifice flow meter, ③ Over flow, ④ Soda lime, ⑤ Mg chips (600°C), ⑥ Cu net (500°C).
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

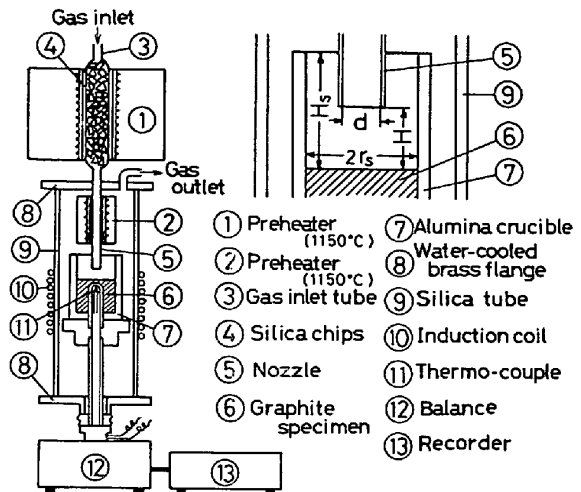


Fig. 2. Schematic diagram of reactor.

ことをたしかめたのち、アルゴンを反応ガスに切替え、反応を開始させた。反応進行とともに反応温度 t が上昇する傾向があつたので、試料を所定温度 (t ± 10°C) に保つために高周波出力を低減する必要があつた。これは CO₂ のガス輻射能のために反応器内のガスの温度が Ar 雰囲気の場合よりも高くなり、表面からガスへの熱移動量が小さくなつたためと考えられる*。

実験条件はつぎのとおりである。t = 1000~1500°C、ガス流量 V_{G0}^t = 130~2000 cm³/min、反応ガスの濃度 γ₁^t = 0.05~1.0、ノズル内径 d = 0.6~1.3 (ノズル外径 0.75~1.6)、試料上面とノズル間の距離 H = 1.5~6.0、試料上面からなつぽ上端までの距離 H_s = 0~3.0。

また、反応ガスを予熱しない場合についても酸化反応実験をおこなつた。

* CO₂-CO によるグラファイトの酸化反応は吸熱反応であるが、本実験条件下では反応熱による表面温度の低下は小さいものと考えられた。

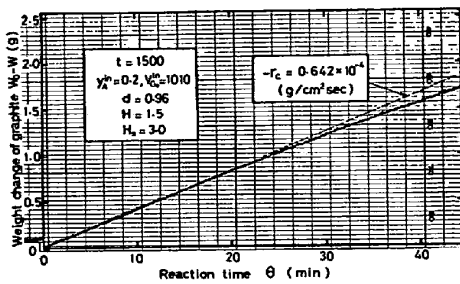


Fig. 3. Weight change of graphite with time.

なお、ガスの温度を予熱炉の温度 1500°C と仮定し、またガスの流れを押し出し流れと仮定して、反応器内のガスを Ar から反応ガス $\text{CO}_2\text{-CO}$ に置換するのに要する時間を推算すると $5\sim 80\text{sec}$ として得られた。本実験ではこの時間より十分長い時間 ($15\sim 30\text{min}$) 酸化をおこなわせた。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化反応の律速段階の検討

本節では反応ガスを2つの抵抗炉で予熱した場合の酸化反応の律速段階について考察する。

3.1.1 酸化量の経時変化

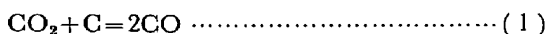
酸化量 (グラファイトの重量変化量 $W_0 - W$) の経時変化の1例を Fig. 3 に示した。図より反応時間 $\theta = 0\sim 20$ では酸化量は時間とともに直線的に増加している。本報とほぼ類似の条件下で $\text{CO}_2\text{-CO}$ によるグラファイトの酸化反応実験をおこなった川上ら²⁾³⁾も $\theta = 0\sim 30$ で酸化量と時間との関係が直線であることを認めている。川上らは酸化反応がグラファイト表面のみで進行するとみなして解析している。本報でも初期酸化量の経時変化が直線とみなされる場合は酸化は表面でおもに進行し、グラファイト内部のガスの拡散ならびに反応過程は無視しようと考えた。

しかし、Fig. 3 において $\theta > 20$ では酸化量の増加の割合は時間とともに減少している。これは固相内のガスの拡散過程の抵抗が時間とともに大きくなり、これにともなつて総括の酸化抵抗が大になるためと考えられる。

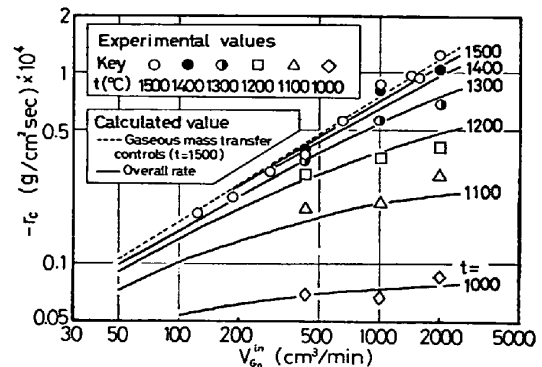
本実験範囲内では反応初期における酸化量と時間との関係はいずれの場合も直線であつた。そこで本報ではその直線の勾配より酸化速度を求めた。

3.1.2 酸化速度を支配する因子

$\text{CO}_2\text{-CO}$ によるグラファイトの酸化反応の化学量論式は次式で示されるが、



初期酸化速度を求めた本実験条件下では、酸化反応はつぎの段階にしたがつて定常状態で進行していると考えら

Fig. 4. The rate of oxidation as a function gas flowrate at different temperatures, $d = 0.96$, $H = 3.0$, $H_s = 0$, $y_A^n = 0.2$.

れる。

- (1) 気相本体からグラファイト表面への CO_2 の移動
- (2) グラファイト表面における CO_2 の吸着
- (3) グラファイト表面における化学反応
- (4) グラファイト表面における CO の脱離
- (5) グラファイト表面から気相本体への CO の移動

(1), (5) の物理的過程 (気相内物質移動) の速度はガス流量, 反応ガス濃度および装置条件でことなり, 反応温度にはあまり依存しないと考えられ, 一方 (2)~(4) の化学的過程の速度は反応温度, 反応ガスの濃度でことなり, ガス流量および装置条件には依存しないと考えられる。

以下, 酸化速度と諸因子との関係を検討し, 気相内物質移動律速の条件を見出す。

3.1.3 気相内物質移動律速の条件

まず装置条件を一定にし, また $y_A^n = 0.2$ の場合について酸化速度 ($-r_c$) とガス流量 V_G^n との関係求めた。その結果を Fig. 4 に示した。

図より, 反応温度が 1000°C の場合の酸化速度は V_G^n ではあまり変化していないが, 反応温度が 1000°C より高くなるにつれて, 酸化速度に対する V_G^n の影響がしだいに大きくなつていのがみとめられる。また $V_G^n = 430\sim 1010$ では 1400°C の場合の酸化速度と 1500°C の場合のそれとは一致しており, しかも 1500°C における $\ln(-r_c)$ と $\ln V_G^n$ との関係は $V_G^n = 130\sim 2000$ において1つの直線であらわされている。これより, 1500°C の場合の酸化反応は気相内物質移動で律速されいると考えられる。

なお, 図中の点線および実線は酸化速度の計算値で, これについては後述する。

つぎに反応温度 1500°C , $y_A^n = 0.2$ の場合について, 装置条件を各種かえて ($H = 1.5\sim 6.0$, $H_s = 0\sim 3.0$, $d = 0.6\sim 1.3$) 酸化速度を求めた。その結果, ($-r_c$) は H

および H_s によつては変化せず、 d によつて変化する傾向がみとめられた。しかしながら $\ln(-r_c)$ と $\ln V_G^{i,n}$ との関係はいずれの d の場合も直線であらわされ、その直線の勾配は Fig. 4 の 1500°C の場合のそれと同一であつた。

以上、反応温度 1500°C 、 $y_A^{i,n}=0.2$ 、 $V_G^{i,n}=130\sim 2000$ で、また本装置条件範囲内では酸化反応の律速段階は気相内物質移動と考えられたので、おもにこの結果を用いて気相内物質移動について考察する。

3.2 1500°C における気相内物質移動に関する検討

前報¹⁾で、噴流ガス、溶鉄間の気相内物質移動を検討するために各種のモデル実験を常温下でおこなつた。その結果、いくつかの仮定のもとに得られたシャーウッド数 $Sh(\equiv k_c d/D)$ は次式であらわされた。

$$Sh = m \left(\frac{r_s}{d} \right)^{-1} Re^{0.66} Sc^{0.5} \quad (H/d \leq (H/d)_c) \quad \dots (2)$$

$$m = 0.40 \pm 0.13$$

$$(H/d)_c = 0.00464 Re^{0.66} \left(\frac{r_s}{d} \right)^{1.5} \exp\{3.96(d_0/D_T)\} \{ \exp(Sc) \} / Sc \dots (3)$$

ところで、本実験の場合にはガスの予熱炉の温度とグラファイトの表面温度とはことなるので、前報のように気相内が等温とは考えにくい。しかし、気相内の温度を考慮して気相内物質移動を検討することはきわめて困難であるので、本報では気相内を等温(反応温度 T)とみなし、さらに前報と同様の仮定のもとに気相内物質移動を解析する。

この場合、気相内の CO_2 の移動速度 ($-N_A$) と気相内物質移動係数 $k_G(\equiv D/\delta)$ との関係は次式で与えられる。

$$-N_A = \frac{P}{RT} k_G \ln \frac{P + p_A^0}{P + p_A^1} \dots (4)$$

ここで気相本体における CO_2 の分圧 p_A^1 としては前報と同様反応器入口における CO_2 の分圧 p_A^0 を用いた。

定常状態下では ($-N_A$) は $(-r_c)/12$ と等しく、また酸化反応が気相内物質移動で律速されるときは、反応界面における CO_2 の分圧 p_A^1 は(1)式の反応の平衡定数 K_e より算出される。 K_e として次式⁷⁾を用いると、

$$K_e = 7.51 \times 10^8 \exp\left(-\frac{19980}{T}\right) \dots (5)$$

1 atm、 1500°C における p_A^1 は $p_A^1 = 0.00010$ として得られ、この値は p_A^0 に比して無視できる。

本報でも気相内物質移動を Sh と諸無次元数 (Re , Sc , r_s/d , H/d , H_s/d) との関係で検討する。

なお、本実験の場合シュミット数 $Sc(\equiv \mu/\rho D)$ は実験

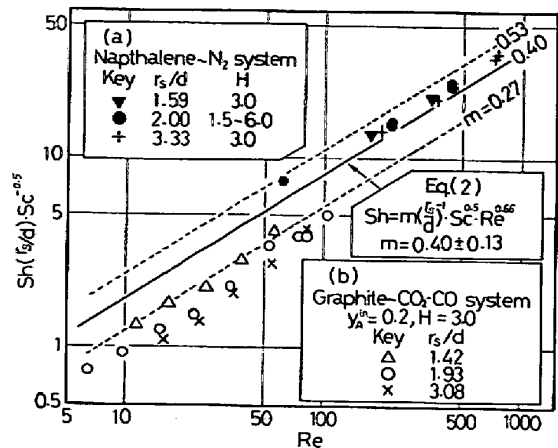


Fig. 5. Values of $Sh(r_s/d)Sc^{-0.5}$ as a function of Re , (a) $t=20$, $r_s=2.0$, $H_s=0$, $Sc=2.55$, (b) $t=1500$, $r_s=1.85$, $H_s=0$, $Sc=0.85$.

条件によつて幾分ことなる。本報では Sh は(2)式と同様 $Sc^{0.5}$ に比例するとみなした。

また、諸物性値および諸無次元数は前報と同様に算出した。

3.2.1 Sh と諸無次元数との関係

本実験の装置条件と前報のモデル実験のそれとは幾分ことなつてゐる。そこで本実験の装置条件下で前報と同様のナフタリン $\sim\text{N}_2$ 系の昇華実験をおこなつてみた。その結果を Fig. 5 に示したが、図より明らかなように本実験結果は(2)式とほぼ一致しており、本報と前報の装置条件の差異ではナフタリン $\sim\text{N}_2$ 系の Sh はかわらないものと考えられた。

つぎに、グラファイトの酸化実験より得られた Sh も(2)式と同様 $(r_s/d)^{-1}$ に比例するとして、 $Sh(r_s/d)Sc^{-0.5}$ と Re との関係を求めてみた。その結果を Fig. 5 に示したが、 $Sh(r_s/d)Sc^{-0.5}$ はいずれの r_s/d の場合も(2)式と同様 $Re^{0.66}$ に比例している。しかしその値は(2)式よりも小さく、しかも r_s/d が大きくなるほど小さくなる傾向がみとめられる。

いま噴流水、固体円板間の液相内物質移動に関する SCHOLTZ ら⁸⁾の研究結果から類推すると、るつぼ型反応器内における噴流ガス、固体円板間の気相内物質移動の場合も、ノズル直下の固体表面(領域 I)における物質移動速度はその外側の領域(領域 II)のそれよりも大きく、また領域 II では半径方向にいくにつれて物質移動速度が小さくなると考えられる。このため前報の常温下の実験系ならびに $\text{CO}_2\text{-CO}\sim$ グラファイト系のいずれの場合の Sh も r_s/d によつてことなつたものと考えられる。

しかし、 $\text{CO}_2\text{-CO}\sim$ グラファイト系の場合、反応(1)

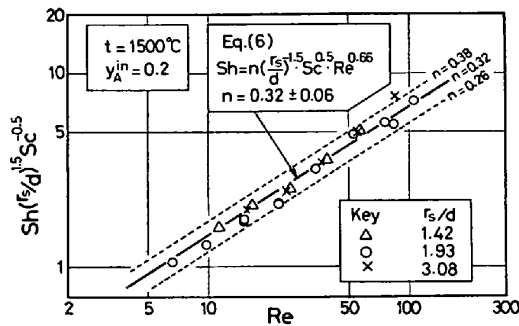


Fig. 6. Values of $Sh(r_s/d)^{1.5}Sc^{-0.5}$ as a function of Re at $H=3.0, H_s=0$.

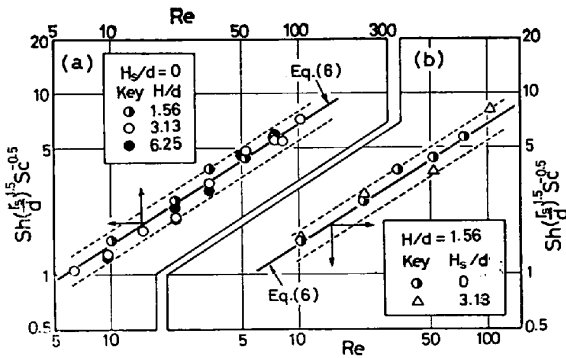


Fig. 7. Values of $Sh(r_s/d)^{1.5}Sc^{-0.5}$ as a function of Re with different values of H/d and H_s/d at $t=1500, y_A^{in}=0.2, d=0.96$, (a) $H/d=1.56\sim 6.25$ for $H_s/d=0$, (b) $H_s/d=0\sim 3.13$ for $H/d=1.56$.

式により CO が生成するが、領域 I で生成した CO が噴流によつて領域 II に運ばれるので領域 II における濃度推進力は生成ガスをともなわない系(ナフタリン $\sim N_2$ 系など)のそれよりも小さいものと考えられる。またこの領域 I はノズル径が大きくなるとともに広くなると考えられる。

以上のことより、 $CO_2-CO\sim$ グラファイト系の $Sh(r_s/d)Sc^{-0.5}$ は(2)式よりも小さくなり、かつその値は r_s/d の増加とともに小さくなったものと思われる。しかし、前報の実験系における気相内物質移動現象と $CO_2-CO\sim$ グラファイト系における気相内物質移動現象との差異を更に明確にするには理論的研究にまたねばならない。

いま、 Sh は $(r_s/d)^{-1.5}$ に比例すると仮定して $Sh(r_s/d)^{1.5}Sc^{-0.5}$ と Re との関係求めてみた。その結果を Fig. 6 に示したが、 $Sh(r_s/d)^{1.5}Sc^{-0.5}$ は r_s/d にはほぼ無関係で次式であらわされた。

$$Sh = n \left(\frac{r_s}{d} \right)^{-1.5} Re^{0.66} Sc^{0.5} \dots\dots\dots (6)$$

$$n = 0.32 \pm 0.06$$

つぎに Fig. 7 に各種装置条件下における $Sh(r_s/d)^{1.5}Sc^{-0.5}$ と Re との関係を示した。 $H/d=1.56\sim 6.25$,

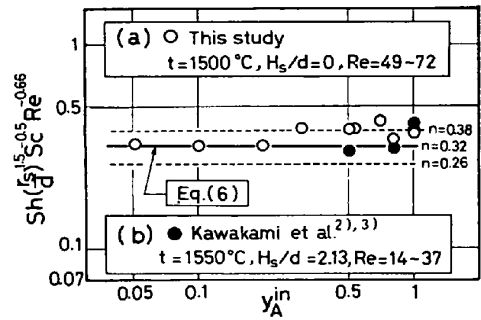


Fig. 8. Values of $Sh(r_s/d)^{1.5}Sc^{-0.5}Re^{-0.66}$ as a function of y_A^{in} , (a) $d=0.96, H/d=3.13, r_s/d=1.93, Sc=0.57\sim 0.93$, (b) $d=0.8, H/d=2.5, r_s/d=1.98, Sc=0.57\sim 0.72$.

$H_s/d=0\sim 3.13$ では Sh は H/d および H_s/d には無関係であった。

なお、Fig. 4 に $1500^\circ C$ の場合について (4), (6) 式を用いて気相内物質移動律速の場合の酸化速度の計算値を点線で示した。計算値と実測値はよく一致している。

以上、グラファイトの酸化反応条件下の気相内物質移動は(2)式よりも(6)式で適切に表現された。(6)式と(2)式とは r_s/d の指数がことなるが、しかしいずれの場合も Re の指数は同一で、また Sh は H/d に無関係である。その意味で本実験条件下の気相内物質移動現象と前報のモデル実験条件下のそれとの間に類似性がみとめられる。

3.2.2 Sh に対する y_A^{in} の依存性

前項(3.2.1)の結果は反応器入口における反応ガスの濃度 y_A^{in} が 0.2 の場合に得られたものである。

y_A^{in} を各種かえて Sh を求めた結果を Fig. 8 に示した。図より Sh は y_A^{in} には無関係に(6)式であらわされているのがみとめられる。したがつて $y_A^{in}=0.05\sim 1.0$ では酸化が気相内物質移動で律速されていると考えられ、また気相内物質移動速度 ($-N_A$) に対する p_A^0 ($\equiv P \cdot y_A^{in}$) の影響は(4)式で適切に表現されたものと考えられる。

3.2.3 ガスを予熱しない場合の実験結果との比較

ガス、溶鉄間反応の反応速度に関する実験では、通常室温のガスがノズルに導入され、それが高温の溶鉄表面に噴射されている⁵⁾⁶⁾。

そこで本報でもガスを予熱しない場合について Sh を求め、その値とガスを予熱した場合の Sh とを比較した。その結果を Fig. 9 に示した。まず Fig. 9 (a) は $Re=50$ の場合であるが、 $H/d=1.5\sim 6.0$ では Sh に対してガスの予熱の効果はみとめられない。また $H/d=$

* この場合にはガスの予熱炉をつけなかつた。したがつてガスを予熱した場合とでは装置条件がことなるが、この装置条件の相違によつて、 Sh はかわらないと考えられた。

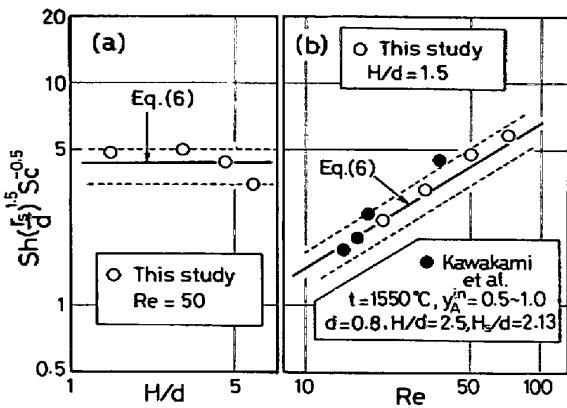


Fig. 9. Sherwood numbers obtained for the reactor without gas preheater at $t=1500$, $y_A^{in}=0.2$, $d=1.0$, $H_s/d=0$,
 (a) $Sh(r_s/d)^{1.5} \cdot Sc^{-0.5}$ vs. H/d ,
 (b) $Sh(r_s/d)^{1.5} \cdot Sc^{-0.5}$ vs. Re .

1.5 で $Re=20\sim70$ の場合も Fig. 9 (b) より Sh に対してガスの予熱の効果はみとめられない。

ガス、溶鉄間反応に関する実験⁵⁾⁶⁾では $H/d \leq 1.3$, $Re=8\sim170$ で、この条件下では Sh に対してガスの予熱の効果は少ないと考えられる。

3.2.4 文献値からの Sh の算出

川上ら²⁾³⁾は本実験と同様のグラファイトの酸化反応の実験をおこなっているが、酸化の律速段階を明らかにすることはできなかった。

川上らの実験と本実験とは実験条件が幾分ことなるが、前項(3.2.3)までの結果から川上らの実験条件下の気相内物質移動も本報と同様に解析しようと考えられた。そこで、川上らの酸化速度のデータのうち 1550°C の場合のデータを用いて Sh を算出してみた。その値は Fig. 8 および Fig. 9 (b) より明らかなように、本実験式(6)式とほぼ一致している。

したがって上述の川上らのデータは気相内物質移動律速の条件で得られたものと考えられる。

3.3 $1000\sim1400^\circ\text{C}$ における酸化反応に対する気相内物質移動の影響について

前節(3.2)の結果より、 1500°C におけるグラファイトの酸化は気相内物質移動で律速されるとみなされた。得られた実験式(6)式が反応温度 $1000\sim1400^\circ\text{C}$ の場合の気相内物質移動にも適用されるとして、その温度範囲における酸化反応に対する気相内物質移動の影響について検討する。

いま、

$$\xi = \frac{\text{実際の酸化速度} (-r_c)}{\text{気相内物質移動律速のときの酸化速度} (-r_c)_G} = \frac{\text{気相内物質移動抵抗}}{\text{全抵抗}} \quad (7)$$

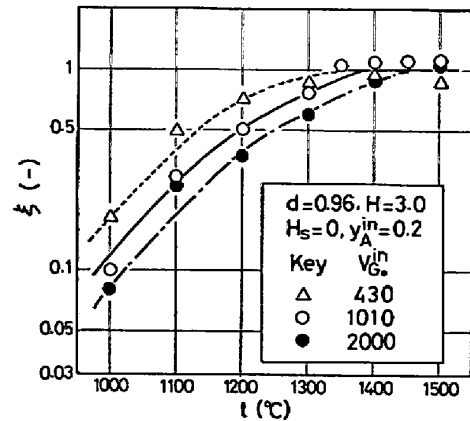


Fig. 10. Values of ξ as a function of t at different V_G^{in} .

とおくと、 $\xi=1$ は気相内物質移動律速を、 $\xi \ll 1$ は化学反応律速をあらわす。したがって ξ を求めることにより、酸化反応に対する気相内物質移動の影響の程度を評価することができる。

(7)式の $(-r_c)$ として実測値を、 $(-r_c)_G$ として(4)式と(6)式による計算値を用いて ξ を求めた結果を Fig. 10 に示した。

図より、ガス流量がいずれの場合も反応温度が高くなるにつれて ξ が大きくなり、酸化反応に対して気相内物質移動の影響がしだいに大きくなるのがみとめられる。

また一般に V_G^{in} が大きくなるにつれて、酸化反応に対して気相内物質移動の影響がしだいに小さくなっているが、 $V_G^{in}=2000$ の場合でも酸化反応に対して気相内物質移動の影響を無視することができない。

3.4 $1000\sim1300^\circ\text{C}$ における酸化反応機構に関する考察

気-固反応などの不均一反応の速度論的研究をおこなう場合には、物質移動などの物理的因子の影響が含まれていない反応速度を求める必要がある。しかし高温ではそれは困難である。

固定層を用いてグラファイトの酸化反応実験を $900\sim1100^\circ\text{C}$ の範囲でおこなった GRABKE⁹⁾ も 1200°C 以上では酸化速度に物質移動(気相内と細孔内)の影響が含まれるので反応機構の解析は困難であることを指摘している。

炭素の CO_2 による酸化反応実験が $700\sim1100^\circ\text{C}$ について多くなされ^{9)~13)}、 1200°C 以上ではその研究¹⁴⁾ が少ないのは GRABKE の指摘した理由によるものと考えられる。

本実験の場合にも実験温度の範囲では、酸化反応に対して気相内物質移動が影響していると考えられた。しか

し、本実験条件下の気相内物質移動機構が実験的に明らかにされたので、この結果を用いれば酸化反応機構を定量的に考察しようと考えられる。

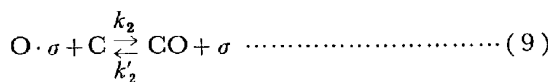
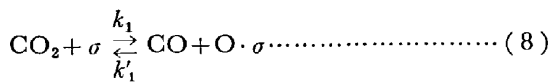
定常状態下では気相内物質移動速度 ($-N_A$) は酸化速度の実測値 ($-r_c$)/12 に等しいので(4)式と k_G に関する実験式(6)式を用いれば p_A^* を求めることができる。この p_A^* を用いて界面における化学反応速度 ($-r_A$) ($= -N_A$) を解析することにより、酸化反応機構を考察しようと考えられる。

なお、以後の解析では(8)式における ξ が 0.85 以下のデータを用いた。

3.4.1 反応速度式

CO₂ による炭素の酸化反応機構としてはこれまでいくつ提案されているが⁷⁾¹⁵⁾、本報では REIF¹⁵⁾ の提出した機構にもとづいて酸化反応機構を考察する。

REIF によればグラファイトの CO₂ による酸化反応機構はつぎのようにあらわされている。



ここに σ , $\text{O} \cdot \sigma$ はそれぞれグラファイト表面における吸着点および吸着酸素をあらわす。

(8)式および(9)式よりグラファイトの酸化反応速度 ($-r_A$) は次式で示される。

$$-r_A = \frac{k_1 k_2 (p_A^* - (p_B^*)^2 / K_e)}{k_2 (1 + p_B^* / K_2) + k_1 (p_A^* + p_B^* / K_1)} \dots\dots (10)$$

ここに K_e は(1)式の反応の平衡定数 ((5)式)で、また K_1 , K_2 はそれぞれ k_1/k_1' および k_2/k_2' である。

本実験の温度範囲 ($1000 \leq t \leq 1300^\circ\text{C}$) では $K_e = 115 \sim 2290$, $K_1 = 0.52 \sim 2.81^{14)}$, $K_2 (\equiv K_e / K_1) = 220 \sim 810$ で、したがって(10)式は次式で近似される。

$$-r_A = \frac{k_1 p_A^*}{1 + \frac{k_1}{k_2} p_A^* + \frac{k_1}{k_2 K_1} p_B^*} \dots\dots\dots (11)$$

そこで本報では、(11)式にもとづいて以下のように酸化反応速度を解析した。

3.4.2 反応速度 ($-r_A$) と反応ガス濃度との関係

(11)式より、次式が得られる

$$\frac{p_A^*}{-r_A} = \left(\frac{1}{k_1} + \frac{P}{k_2 K_1} \right) + \frac{1}{k_2} \left(1 - \frac{1}{K_1} \right) p_A^* \dots\dots\dots (12)$$

(12)式より、 $p_A^* / (-r_A)$ と p_A^* との関係は直線であらわされ、その直線の勾配および切片より k_1 , k_2 が算出されると考えられる。

そこで $p_A^* / (-r_A)$ と p_A^* との関係をみてみた。その

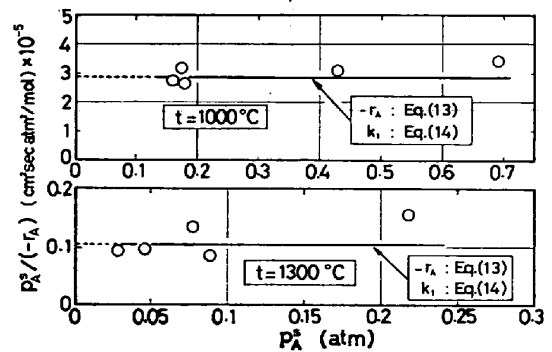


Fig. 11. Values of $p_A^* / (-r_A)$ as a function of p_A^* .

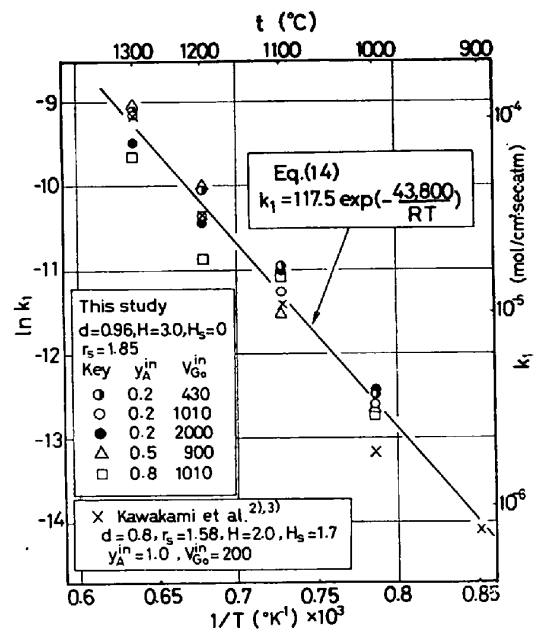


Fig. 12. $\ln k_1$ vs. $1/T$.

1例を Fig. 11 に示した。

1000°Cの場合、(12)式における $(1 - 1/K_1)$ は (-0.923) で、したがって純化学反応に対して(9)式の反応抵抗が大きければ $p_A^* / (-r_A)$ と p_A^* との関係は負の勾配をもつ直線になると考えられる。

しかしながら、図より明らかなように $p_A^* / (-r_A)$ は p_A^* に無関係な直線であらわされている。1300°Cの場合も $p_A^* / (-r_A)$ と p_A^* との関係は p_A^* に無関係な直線であらわされている。

これより本実験条件下では酸化反応速度 ($-r_A$) は次式であらわされたと考えられた。

$$-r_A = k_1 p_A^* \dots\dots\dots (13)$$

3.4.3 (8)式の正反応の活性化エネルギー

(13)式を用いて k_1 を算出し、 $\ln k_1$ と $1/T$ との関係を Fig. 12 に示した。図より $\ln k_1$ と $1/T$ との関係はガス流量、反応ガス濃度には無関係に Arrhenius 則に

Table 1. The activation energy E_1 .

Investigator	Carbon	Temperature range [°C]	$E_1 \times 10^{-3}$ [cal/mol]
W. K. LEWIS, et al. ⁹⁾	New England coke	802~1 093	47.9
P. C. WU ¹⁰⁾¹³⁾	New England coke	900~1 050	61.7
P. C. WU ¹⁰⁾¹³⁾	Electrode carbon	900~1 050	50.1
M. MENSTER, et al. ¹¹⁾	Spheron 6	750~ 850	54.1
H. D. BEYER, et al. ¹²⁾	Ruhr coke	900~1 100	54.3
H. J. GRABKE ⁸⁾	Graphite	700~1 100	41.0
This study	Graphite	1 000~1 300	43.8

したがっているのがみとめられ、 k_1 は次式であらわされた。

$$k_1 = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \dots\dots\dots (14)$$

$$k_{10} = 117.5 \text{ [mol/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm]}$$

$$E_1 = 43.8 \times 10^3 \text{ [cal/mol]}$$

また、Fig. 12 に川上らの実測値から本報と同様の手法で k_1 を算出した結果も示した。この結果は本実験結果とよく一致している。

Table 1 に (8) 式の正反応の活性化エネルギー E_1 に関する文献値を示した。これらは本実験方法とはことなり、固定層⁸⁾¹¹⁾¹²⁾あるいは流動層⁹⁾を用いて得られた値である。

Table 1 より、実験方法の相違、カーボンの相違によつて E_1 には大きな差異はみとめられない。また、本実験と同じ温度範囲で E_1 を求めた研究はないが、本実験で得た E_1 は 700~1 100°C の温度範囲で GRABKE が得た値とよく一致している。

3.5 総括の酸化速度の算出

気相内物質移動と化学反応の機構が実験的に明らかにされたので、この結果を用いて総括の酸化速度を算出してみる。 k_c , k_1 を (6) 式および (14) 式より算出し、(4) 式と (13) 式より、 p_1^* を消去することにより、総括の酸化速度の計算値を求めることができる。その計算結果を Fig. 4 および Fig. 13 に示した。また、Fig. 13 には気相内物質移動が律速の場合および化学反応が律速の場合の計算値も示した。

Fig. 4 および Fig. 13 より、 $(-r_c)$ の実測値は総括の酸化速度の計算値でよくあらわされている。

3.6 高炭素濃度領域における溶鋼の脱炭反応速度に関する考察

るつぼ型反応器を用いて $\text{CO}_2\text{-CO}$ による溶鋼の脱炭反応をおこなわせた場合、溶鋼中炭素濃度が高いときの脱炭反応速度は気相内物質移動速度であらわされることが知られている⁵⁾⁶⁾。

前報では脱炭反応速度の文献値⁵⁾⁶⁾から Sh を求め、また Sh はモデル実験結果((2)式)と同様 $(r_s/d)^{-1}$ に比

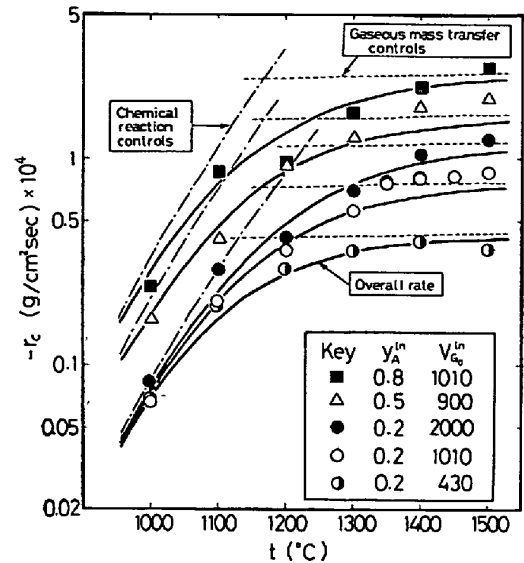


Fig. 13. The rate of oxidation as a function of temperature at $d=0.96$, $H=3.0$, $H_s=0$, solid line calculated from Eq. (4), (6), (13), (14), dotted line calculated from Eq. (4), (6), broken line calculated from Eq. (13), (14).

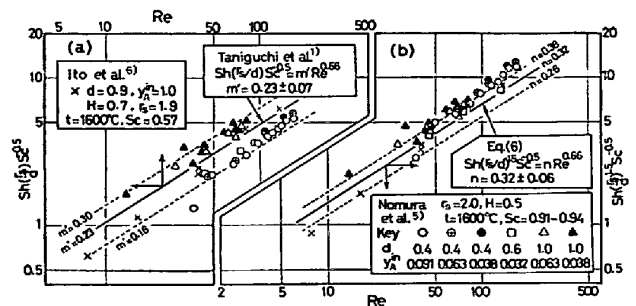


Fig. 14. Sherwood number for CO_2 -molten iron system.

例するとみなした。しかし、Fig. 14(a) より $Sh(r_s/d) Sc^{-0.5}$ は本実験結果 (Fig. 5) と同様 r_s/d によつて幾分ことなる傾向がみとめられる。

$\text{CO}_2\text{-CO}$ による溶鋼の脱炭反応の条件はかなり複雑であるが¹⁾、その装置条件、気相内温度、ガス組成はグラファイトの酸化反応におけるそれらと類似で、また脱炭反応とグラファイトの酸化反応の化学量論式は同一で

ある。

そこで溶鋼の脱炭反応の場合の Sh と本実験式(6)式とを比較した。その結果を Fig. 14(b) に示したが、溶鋼の脱炭反応の場合の $Sh(r_s/d)^{1.5}Sc^{-0.5}$ は r_s/d にはほぼ無関係でしかも(6)式でほぼあらわされている。

したがって溶鋼の脱炭反応条件下の気相内物質移動は前報で得た実験式よりも本報で得た(6)式により適切にあらわされると考えられる。

4. 結 言

高周波誘導攪拌されている溶鉄と噴流ガス間の反応に用いる反応器の気相内物質移動特性を検討するために、グラファイトの CO_2 - CO による酸化反応実験を 1000~1500°C の温度範囲でおこなった。

本実験条件範囲内からつぎの結論を得た。

(1) 1500°C における酸化反応は気相内物質移動で律速されており、 Sh に関する実験式として(6)式を得た。

(2) 1000~1300°C における化学反応速度は(13)式であらわされた。また、(8)式の正反応の活性化エネルギーは 43.8kcal/mol として得られ、この値は GRA-BKE の得た値とよく一致した。

(3) (4), (6)式および(13), (14)式を用いて総括の酸化速度を算出し、実測値と比較して一致することを確かめた。

(4) 高炭素濃度領域における CO_2 -溶鋼系の脱炭反応速度の文献値から算出した Sh は(6)式でほぼあらわされた。

おわりに本研究に関し有益な御援助、御教示を頂いた東北大学不破祐教授ならびに不破研究室各位に深く感謝の意を表します。また、本実験に御協力頂いた当時4年次学生の鮎沢満修士(現、チノン(株))、渡辺実工学士(現助手)ならびに和泉莊輔技官に感謝します。

記 号

D : 気相内拡散係数	(cm^2/sec)
D_T : 側壁径	(cm)
d : ノズル内径	(cm)
d_0 : ノズル外径	(cm)
E_1 : (8)式の正反応の活性化エネルギー	(cal/mol)
H : 試料上面とノズル間の距離	(cm)
H_s : 試料上面とつば上端間の距離	(cm)
K_1 : $\equiv k_1/k'_1$	($-$)
K_2 : $\equiv k_2/k'_2$	(atm)
K_e : (1)式の反応の平衡定数($\equiv K_1 \cdot K_2$)	(atm)
k_1 : (8)式の反応の正反応速度定数	($mol/cm^2 \cdot sec \cdot atm$)

k'_1 : (8)式の反応の逆反応速度定数	($mol/cm^2 \cdot sec \cdot atm$)
k_2 : (9)式の反応の正反応速度定数	($mol/cm^2 \cdot sec$)
k'_2 : (9)式の反応の逆反応速度定数	($mol/cm^2 \cdot sec \cdot atm$)
k_{10} : k_1 の頻度因子	($mol/cm^2 \cdot sec \cdot atm$)
k_G : 気相内物質移動係数($\equiv D/\delta$)	(cm/sec)
m : (2)式の定数	($-$)
N_A : A 成分の鉛直上方への気相内物質移動速度	($mol/cm^2 \cdot sec$)
n : (6)式の定数	($-$)
P : 系の全圧	(atm)
p_A^b : 気相本体における CO_2 の分圧	(atm)
$p_A^{i_n}$: 反応器入口における CO_2 の分圧	(atm)
p_A^s : 気-固界面における CO_2 の分圧	(atm)
p_B^s : 気-固界面における CO の分圧	(atm)
R : ガス定数	($atm \cdot cm^3/mol \cdot K$) または ($cal/mol \cdot K$)
Re : レイノルズ数($\equiv du \rho/\mu$)	($-$)
$-r_A$: 化学反応速度	($mol/cm^2 \cdot sec$)
$-r_c$: 酸化速度	($g/cm^2 \cdot sec$)
$(-r_c)_G$: 気相内物質移動律速の場合の酸化速度	($g/cm^2 \cdot sec$)
r_s : 試料の半径	(cm)
Sc : シュミット数($\equiv \mu/\rho D$)	($-$)
Sh : シャーウッド数($\equiv k_G d/D$)	($-$)
T, t : 反応温度	(K), ($^{\circ}C$)
u : $\equiv V_G^{i_n}/(60\pi d^2/4)$	(cm/sec)
$V_G^{i_n}$: 反応器入口におけるガス流量($T, K, Patm$)	(cm^3/min)
$V_G^{i_n}$: 反応器入口におけるガス流量($0^{\circ}C, 1atm$)	(cm^3/min)
W : 試料重量	(g)
W_0 : 初期試料重量	(g)
$y_A^{i_n}$: 反応器入口における CO_2 のモル分率	($-$)
	ギリシャ文字
δ : ガス境膜の厚さ	(cm)
θ : 反応時間	(min)
μ : ガスの粘度($TK, y_A^{i_n}$ における値)	($g/cm \cdot sec$)
ξ : $\equiv -r_c/(-r_c)_G$	($-$)
ρ : ガスの密度($TK, Patm, y_A^{i_n}$ における値)	(g/cm^3)

文 献

- 1) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 191
- 2) 川上正博, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 345
- 3) K. GOTO, M. KAWAKAMI, and M. SOMENO: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 293
- 4) M. T. SCHOLTZ and O. TRASS: A. I. Ch. E. Journal, 9 (1963), p. 548
- 5) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1468
- 6) 伊藤公允, 佐野幸吉, 有野俊介: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 13

-
- 7) *E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS*: Carbon, 8 (1970), p. 39
 - 8) *H. J. GRABKE*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70 (1966), p. 664
 - 9) *W. K. LEWIS, E. R. GILLILAND, and G. T. McBRIDE*: Ind. Eng. Chem., 41(1949), p.1213
 - 10) *P. C. WU*: Sc. D. Thesis, M. I. T. Cambridge, Mass., 1949
 - 11) *M. MENSTER and S. ERGUN*: Carbon, 5(1967), p. 331
 - 12) *H. D. BEYER, U. PÜCKOFF, and K.H. ULRICH*: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 597
 - 13) *Y. K. RAO and B. P. JALAN*: Met. Trans., 3 (1972), p. 2465
 - 14) *S. ERGUN*: J. Phys. Chem., 60(1956), p. 480
 - 15) *A. E. REIF*: J. Phys. Chem., 56 (1952), p. 778, *ibid.*, 56 (1952), p. 785
-