

© 1987 ISIJ

WICKE-KALLENBACH 法による高温でのコークス
および黒鉛のガス有効拡散係数の測定

論文

重野 芳人*・小林 三郎*²・大森 康男*²High Temperature Measurement of the Effective Diffusivity of Gas through
Coke and Graphite by the WICKE-KALLENBACH Method

Yoshihito SHIGENO, Saburo KOBAYASHI and Yasuo OMORI

Synopsis:

The WICKE-KALLENBACH method had not been applied to the high temperature measurement due to the difficulty of preventing gas leakage from the portion between the diffusion cell and a sample. However, this problem was overcome by devising the $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ cement containing liquid phase at elevated temperatures.

This technique made it possible to evaluate the effective diffusivity of Ar-He system through coke and graphite in a wide temperature range from 20 to 1 300°C. The effective diffusivity for CO-CO₂ up to 300°C and permeant fluxes for Ar and He up to 1 000°C were also measured.

From these measurements, molecular, KNUDSEN and surface diffusion through pores could be evaluated distinctively, the results of which showed the temperature dependence of molecular diffusivity as $T^{1.66} \sim T^{1.69}$ in coincidence with the theoretical value by CHAPMAN-ENSKOG.

The technique proposed in the present work was also applied to the *in situ* measurement of effective diffusivity of Ar-He through coke in the course of oxidation with CO₂ at 900°C.

The variation of diffusivity with the increase in degree of reaction was found to be several times larger than that expected by the "Parallel pore" model.

1. 緒 言

高温における多孔質体中のガス有効係数は総括反応速度を数式モデルから求める場合、反応速度定数と並び重要な物性定数である。そのため総括反応速度から数式モデルに適した上記の値を求めるのが一般的な方法であるが、その物理現象をモデルが正確に反映しない場合、単なるパラメーターとなる。そこで高温での有効拡散係数の直接測定が、カニスター法によりいくつか試みられたが^{1)~3)}、この方法はガス流束比が使用した反応剤と試料中を拡散するガスの化学量論比により決定されること、不活性ガスの使用ができないこと、また圧力制御が不能である等の欠点を有する。一方、WICKE-KALLENBACH法⁴⁾は等圧下における測定ができ、ガスの種類を選ばないことならびに透過率の測定も可能であるというさまざまな特徴を有するために、有効拡散係数測定の基準的方法と考えられており、室温近傍では多くの測定例がある。

しかし高温では試料と試料保持部からのガス洩れを防ぐのが困難なため、これまで測定は行われていない。著者らも前報で低温（室温～150°C）における実測値から高温（600°C以上）における値を推定する方法について提案したが⁵⁾⁶⁾、この中で次の2点を仮定した。すなわち

- 1) ガス有効拡散係数は、高温まで $T^{1.5}$ に比例する。
- 2) 表面拡散は高温では無視し得る。

上記1)は低温域においては著者らも実証したが、後述するように細孔構造により KNUDSEN 拡散の寄与も無視しえないため、実測の必要がある。また2)については、一般的に表面拡散が存在するのは 300°C 程度までといわれているが⁷⁾、これに対しても実験的な裏付けに欠ける。そこで本研究では、特殊な高温用セメントの工夫により、試料接着部からのガス洩れを防止した結果、従来不可能であつた高温における炭材中のガス有効拡散係数の測定を行つた。この結果から1)と2)の問題点に対する解答を得、またカニスター法の有する問題点を解決

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 一部日本金属学会会報, 25 (1986), p. 96 にトピックス記事として発表
昭和 61 年 5 月 12 日受付 (Received May 12, 1986)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1
Katahira Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

した。しかしこの“低温の測定から高温の値を推定する方法”は気孔構造の経時変化に伴う有効拡散係数の連続測定には利用できない。そこで本測定法の応用の一つとしてカーボンソリーションロス反応途中におけるガス有効拡散係数の測定も実施した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概念図を示す。拡散流束の測定方法は、二成分系ガスの等圧下における定常相互拡散を利用する WICKE-KALLENBACH 法である。①のガスボンベからの Ar と He または CO と CO₂ を②の質量流量計を経て、拡散セル⑫に導入しランス (内径 7 mm) によりガスを試料⑨の表面に吹き付けた。なおランス先端と試料表面までの距離は 10 mm とした。⑫は⑥の赤外線加熱炉により昇温可能であり、拡散セルの反応管③は試料部の加熱を容易にするため透明石英管製である。両出口からのガスの一部を、⑦のガスクロマトグラフに導入し、濃度測定を行い、この値とガス流量 (2 Nl/min) から、拡散流束を算出した。使用したガスの純度は 99.9% 以上である。セル内の差圧は、⑤のデジタル微差圧計で測定し、等圧測定の場合は⑧のニードルバルブでガス圧を調整した。測温は先端を試料に直接接した④の 13% Rh/Pt-Pt 白熱熱電対による。なお試料内に挿

入した熱電対により試料中と試料表面との温度差をあらかじめ測定したが、一定温度到達後 5 min 以上経過すれば、両者は一致することを確認している。

また拡散セルの一方のガス出口を閉塞すれば非等圧となり、ガスはその圧力差により試料を通過するので、他方の出口から出た Ar または He の流量を石鹼膜流量計または湿式ガスメーターで測定することによりガスの透過流束を求めた。

試料近傍の詳細な構造は Fig. 1 (b) に示す。⑪の部分の内径 24 mm のムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) 管で、この先端に厚さ 3~5 mm の炭材を高温用セメント⑩で接着した。ムライトを用いたのは、ここからのガス拡散が無視できるほど小さいことと熱膨張率を極力試料と一致させるためである。接着方法は、本実験では最も重要な点であるから 2.2 で更に詳しく説明する。

昇温速度はセメント中の水分の蒸発による気泡の生成を防止するため、200°C まで約 50°C/h 以下で行い、200°C 以上では約 1 000°C/h とした。ガス有効拡散係数及びガス透過率の測定時には、測定温度で約 10 min 以上保持した後、一定温度で測定した。また 4.4 で述べる反応途中の測定の場合、極力均一な反応率分布を試料内につけるため、試料の両側から CO₂ を吹き付け反応させた。ここで反応率の変化は、出口ガスの CO 濃度から求めた。一定時間反応後、Ar-He で有効拡散係数を測定し、その後再び反応をさせるという操作を繰り返し反応率と有効拡散係数の関係を求めた。

2.2 試料の接着

WICKE-KALLENBACH 法では、⑩からのガス洩れを防ぐことが最も重要な課題である。およそ 400°C 以下では、多くの有機系接着剤の使用が可能であり問題はないが、これ以上の温度では、有機系接着剤の使用はできない⁸⁾。そこで炭材-セラミックス間の種々の接着法について検討したが最終的には高温で液相を含む Na₂O-SiO₂ 系高温用セメントの使用が現状では適当であると判断した⁹⁾。これは固相では昇温過程において、試料と試料保持部の熱膨張率の差により剥離したり、またセメント内部にクラックが入るのを防止できず、ガスがわずかに洩れるからである。市販のセメント (T 社製、主成分が Na₂O (約 10%)-SiO₂) をそのまま用いた場合、状態図¹⁰⁾ から判断し、800°C 以上で固液共存相を生成すると予想されたが、各種配合剤を含むので、1 000°C においても固相であつた。そこで組成を系統的に調査した結果、Na₂SiO₃ を添加することにより Na₂O を約 20% に増加したものを使用した。このセメントは実際に 800°C で液相を生成するので、これが熱膨張率の差によ

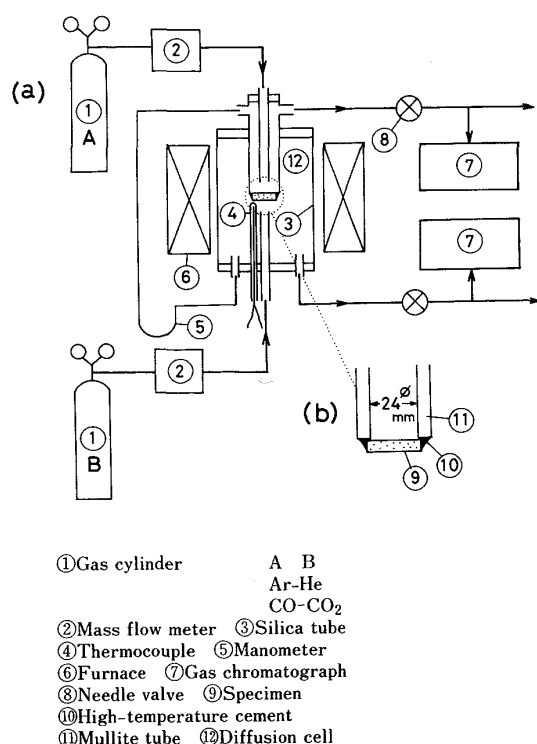


Fig. 1. Experimental apparatus for *in situ* measurement of effective diffusivity at elevated temperatures.

つて発生する熱応力を吸収すると考えられ、また炭材及びムライト製の反応管とも適度なぬれ性を有する。試料接着部からのガス洩れについては4・2で詳しく検討する。

3. 基礎式

3・1 多孔質体中のガス拡散方程式

多孔質体中の2元系のガス拡散はSCOTTとDULLIEN¹¹⁾やEVANSら¹²⁾によれば、式(1)で示される。なおこの式は全圧の勾配(∇P)が0でなくとも成立する一般式である。

$$J_i = - \frac{c_2 D_{i-j} K_i}{(K_i + c_2 D_{i-j}) RT} \nabla (P y_i) + \frac{y_i K_i}{K_i + c_2 D_{i-j}} (J_i + J_j) \quad (1)$$

いわゆるガス有効拡散係数 $D_{e,i}$ は次の式(2)で定義され、またKNUDSEN 拡散係数に対し気体分子運動論による理論式(3)が成立する¹³⁾。

$$D_{e,i} = \frac{c_2 D_{i-j} K_i}{K_i + c_2 D_{i-j}} \quad (2)$$

$$K_i = c_1 \sqrt{\frac{RT}{M_i}} \quad (3)$$

GUNNとKING¹⁴⁾によれば J_i の一般式は式(4)で表される。

$$J_i = \frac{c_2 D_{i-j} K_i P}{(c_2 D_{i-j} + K_m) RT} \nabla y_i + \frac{K_i (c_2 D_{i-j} + K_i) y_i}{(c_2 D_{i-j} + K_m) RT} \nabla P \quad (4)$$

この式は成分 i に対するモル分率勾配および全圧の勾配を伴う場合の多孔質体中のガス拡散の一般式であるが、CO または CO₂ のような吸着性ガスの場合、表面拡散流束 $J_i^{(s)}$ がこれに加わるので、総括の拡散流束を $J_i^{(T)}$ とすれば式(5)となる¹⁵⁾。

$$J_i^{(T)} = J_i + J_i^{(s)} \quad (5)$$

更に粘性流を考慮すれば、全ガス流束は次の式(6)となる。

$$N_i = J_i^{(T)} + y_i N_{(vis)} \quad (6)$$

ここで D'ARCY の法則によれば $N_{(vis)}$ は(7)で示される。

$$N_{(vis)} = - \frac{c_0 P}{\mu_m RT} \nabla P \quad (7)$$

Ar 及び He の場合、吸着性は弱いので、室温以上では $J_i^{(s)} = 0$ と仮定した¹⁶⁾。また c_0 , c_1 及び c_2 は多孔質体の構造を示すパラメーターであるから、これを求めればガスの種類に依らず任意の条件における流束が決まることになる。これらの求め方については3・2, 3・3で説明するが表面拡散については別に考慮する必要がある。

WICKE-KALLENBACH 法によりガス有効拡散係数を求める場合には、 J_i と J_j が同時に測定されるので、式(4)よりむしろ式(1)に $\nabla P = 0$ を代入し導かれる式(8)を使用したほうが便利である。

$$J_i = \frac{c_2 D_{i-j} P}{RTL \alpha} \ln \frac{1 + c_2 D_{i-j} / K_i - \alpha y_i^L}{1 + c_2 D_{i-j} / K_i - \alpha y_i^0} \quad (8)$$

ここで $\alpha = 1 + J_j / J_i$ (9)

y_i^0 と y_i^L はそれぞれ $z = 0$, $z = L$ での y_i である。

式(8)に測定値 J_i , J_j 及び K_i を代入することにより $c_2 D_{i-j}$ が求められる。なお、 J を求める場合の前提となる等圧条件については4・1で論述する。

3・2 c_0 および c_1 の評価

式(4)(6)及び(7)を $\nabla y_i = 0$, 境界条件: $z = 0$ で $P = P_1$, $z = L$ で $P = P_2$ の下で解けば次の式(10)となる¹⁴⁾。

$$\frac{N_i \sqrt{M_i RT}}{\Delta P} = \frac{c_1}{L} + \frac{c_0}{L^2} \left(\frac{\bar{P} L}{\mu_i} \sqrt{\frac{M_i}{RT}} \right) \quad (10)$$

ここで $\Delta P = P_1 - P_2$, $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$

前報⁵⁾⁶⁾で著者らが示したように式(10)から2種類のガス(本研究ではAr, He)について $\bar{P}$ がほぼ一定と見なせる範囲で N_i と ΔP の関係を求めれば、その傾きから c_1 と c_0 を求めることができる。この方法では全圧の変化幅が少なく済み、装置を耐圧にする必要がないため高温測定には好都合である。なお計算に必要な μ の値はHIRSCHFELDER らによる推算式¹⁷⁾から求めた。

Table 1. Structural parameters of various porous materials measured at 18°C and the value of $c_2 D_{i-j} / K_i$ at 1000°C.

Specimen	$c_0 \times 10^{10}$ (cm ²)	$c_1 \times 10^5$ (cm)	c_2 (-)	$c_2 D_{Ar-He} / K_{Ar}$ (-)	ϵ^{*2} (-)	$\bar{r} \times 10^3^{*2}$ (cm)
f-coke	6.4	3.3	0.0087	0.042	0.21	1.2
m-coke	6.6	30	0.012	0.007	0.18	2.3
Reduced iron*	6.1	2.9	0.050	0.28	0.68	1.4
Reduced iron ¹⁹⁾ *	4.6	2.2	0.16	1.2	—	—
Graphite	0.36	0.16	0.0051	0.51	0.30	0.85

* Reduced at 900°C with H₂

*2 Porosity (ϵ) and average radius of pore ($\bar{r}$) measured by mercury porosimeter

3.3 c_2 の評価

c_1 が求まれば式 (3) より K_i が求められるので式 (8) より数値計算で $c_2 D_{i-j}$ が求められる。本研究では c_2 を計算する時に必要な D_{i-j} は CHAPMAN-ENSKOG¹⁸⁾ の式から求めた。上述した方法により成型コークス (f-coke), 冶金コークス (m-coke), 還元鉄および電極用黒鉛について 20°C で測定した c_0 , c_1 および c_2 を Table 1 に示す。また水銀圧入法により求めたこれらの多孔質体の気孔率 (ϵ) および気孔の平均半径 ($\bar{r}$) も同表に参考のために掲げている。コークスのように $c_2 D_{i-j}/K_i \ll 1$ の場合, つまり分子拡散支配では, J_i, J_j の測定値を式 (8) に代入することにより直ちに $c_2 D_{i-j}$ を求めることができる。なおこの場合は $c_2 D_{i-j} = D_{e,i} = D_{e,j}$ である。しかし黒鉛や還元鉄のように $c_2 D_{i-j}/K_i$ が 1 に対して無視できないとき, c_1 の測定が必要となり, $D_{e,i}$ は式 (2) により求める必要がある。このように式 (8) 中に現れる $c_2 D_{i-j}/K_i$ は重要な意味を持つので, 1000°C における計算例及び還元鉄に関する佐藤らの値¹⁹⁾ も同表に併記している。

4. 実験結果

4.1 差圧とガス有効拡散係数の関係

WICKE-KALLENBACH 法では, 原理的に等圧条件で有効拡散係数の測定が可能であるが実際の測定時にはわずかな差圧或は差圧変動 (本研究では水柱圧で 0.1 mm 以下) が存在する。この差圧による粘性流は有効拡散係数の測定精度に関係するので, 成型コークスについて差圧と全拡散流束および有効拡散係数の関係を求め, Fig. 2

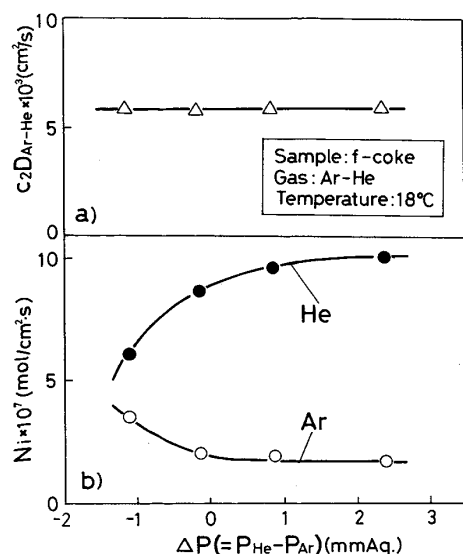


Fig. 2. Variation of effective diffusivity and total fluxes with pressure difference.

(a) (b) に示した。黒鉛のように c_0 が小さければ粘性流の影響は小さいことが式 (7) より予想され, 事実, 黒鉛では差圧を水柱圧で 20 mm 程度まで変化させた場合も N_{Ar} と N_{He} は共に等圧の値と変わらない。一方, コークスのように c_0 が大きい場合には, わずかな差圧変動によつても Fig. 2 (b) に示すように N_{Ar} と N_{He} は大きく変化する。しかし式 (8) で J_i の代わりに N_i を代入し求められた $c_2 D_{i-j}$ は Fig. 2 (a) に示すように粘性流が存在するにもかかわらず等圧の場合と同一の値となり差圧の影響は無い。この理由は次のように考えられる。すなわち, 水柱圧で数 mm の差圧は 1 気圧に対し無視できるので等圧と見なし, またコークスでは $K_i \gg c_2 D_{i-j}$ なので, 式 (1) と式 (6) から次式が成立する。

$$N_i = -\frac{c_2 D_{i-j} P}{RT} \nabla y_i + y_i (J_i + J_j + N_{(vis)}) = -\frac{c_2 D_{i-j} P}{RT} \nabla y_i + y_i (N_i + N_j) \dots \dots \dots (11)$$

式 (11) を試料長さ方向に積分した式は, 式 (8) に $K_i \gg c_2 D_{i-j}$ の条件を適用し単純化した式中の J と N を入れ換えた形になっている。すなわちこのような条件下では, 粘性流が存在する場合に形式的に (8) を使用しても, 求められた $c_2 D_{i-j}$ は流動の影響を含まないからである。

4.2 試料接着部からのガス洩れの検討

Fig. 3 には 2.2 で述べたセメントを用いた場合の昇温および降温過程における $c_2 D_{Ar-He}$ と同一の試料について有機系接着剤 (エポキシ樹脂) を用いた場合の測定

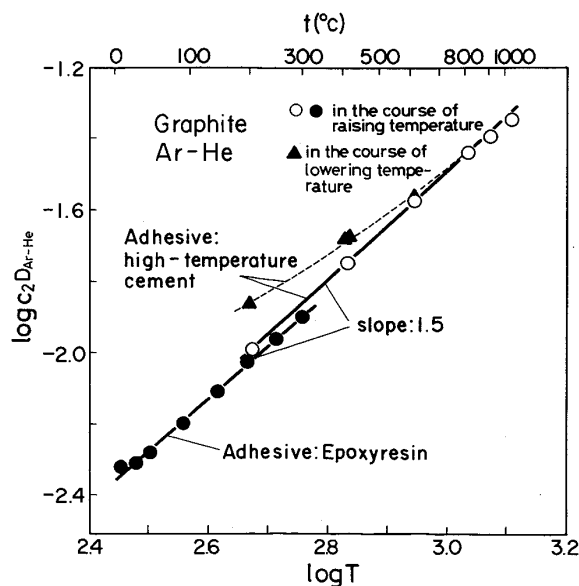


Fig. 3. Temperature dependence of effective diffusivity through graphite determined by use of the two different adhesives.

結果を示す。ただし $c_2 D_{Ar-He}$ は式 (8) で $c_2 D_{i-j}/K_i \ll 1$ として求めた。有機系接着剤は 300°C まで使用可能であり、また接着部からのガス洩れは完全に防ぎ得ることを考慮すれば、有機系接着剤による結果が高温用セメントの場合とほぼ同一の直線関係を有することから、セメントからのガス洩れは無いと判断された。ただし有機系接着剤は固化する以前に気孔内に侵入するため、拡散の有効断面積を減少させ、そのため高温用セメントに比較しむしろ $c_2 D_{Ar-He}$ の値は小さくなった。また降温過程で 700°C 以下では $c_2 D_{Ar-He}$ の値は次第に上方に偏倚するが、これはセメント中の液相が消滅し、固相のみになった場合、セメントの試料からの剥離やセメント中のクラック生成が原因と考えられる。また $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のセメントは、高温で炭材と接触すると Na_2O が $\text{Na}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Na} + \text{CO}$ の反応により分解する。本研究でも 1300°C 以上になると分解蒸発した Na が急速に反応管に付着するので 1300°C 以上の実験は困難と考えられる。しかし 1300°C , Ar-He 雰囲気中で黒鉛の $c_2 D_{Ar-He}$ を 5 min ごと約 1 h 測定したが、変化はなく、 1300°C においても接着剤からのガス洩れは無いことを確認した。

4.3 コークスおよび黒鉛のガス有効拡散係数の温度依存性

Ar-He 系で求めた冶金および成型コークスの $c_2 D_{Ar-He}$ の温度依存性を Fig. 4 に示す。冶金コークスの場合、 1300°C まで $T^{1.65}$ に比例したが、成型コークスでは 1100°C まで $T^{1.67}$ に比例し、 1100°C 以上では次第に上側に偏倚した。また成型コークスについては CO-CO_2 系でも $c_2 D_{\text{CO-CO}_2}$ も求めたが、 300°C を越える

と $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ の反応が無視できなくなり、 $c_2 D_{\text{CO-CO}_2}$ が見かけ上急激に増大した。一方 3.3 で述べたように黒鉛の場合、KNUDSEN 拡散は無視できない。これを評価するために、 Ar および He の透過流量を約 0.1 atm の差圧を付加し、 $20 \sim 1000^\circ\text{C}$ で測定した。これから式 (10) により c_0 および c_1 を算出し、結果を Fig. 5 に示す。この図から 1000°C までの範囲では、データのばらつきに対し温度依存性が無視できる c_0 が得られるが、 c_1 に関してはわずかな温度依存性がある。ただしこれ以上の温度ではガス流量の急激な増大があり、再び降温した場合も c_1 と c_0 は求められなかった。これは状態図¹⁰⁾ から判断し、本研究で使用したセメントが約 1000°C でほぼ液相になり、付加圧により流動

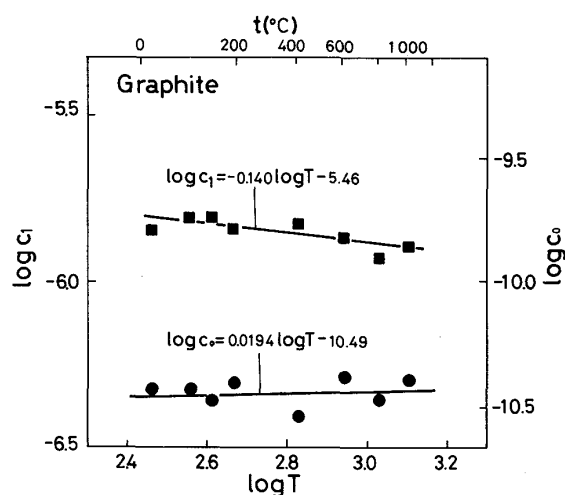
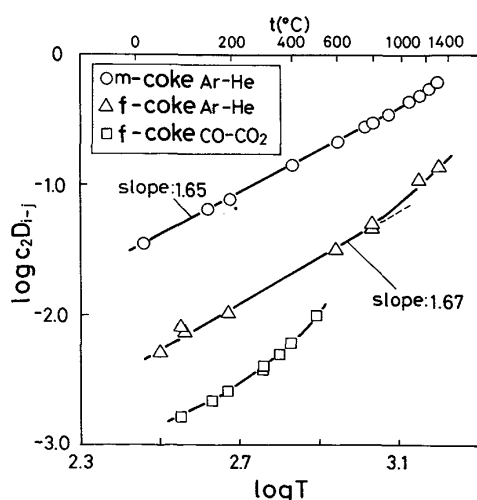


Fig. 5. Variations of the relative KNUDSEN diffusivity coefficient (c_1) and the coefficient of D'ARCY flow permeability (c_0) with temperature.



$$\epsilon(\text{f-coke}) = 0.20 \quad \epsilon(\text{m-coke}) = 0.41$$

Fig. 4. Temperature dependence of effective diffusivity through f-coke and m-coke.

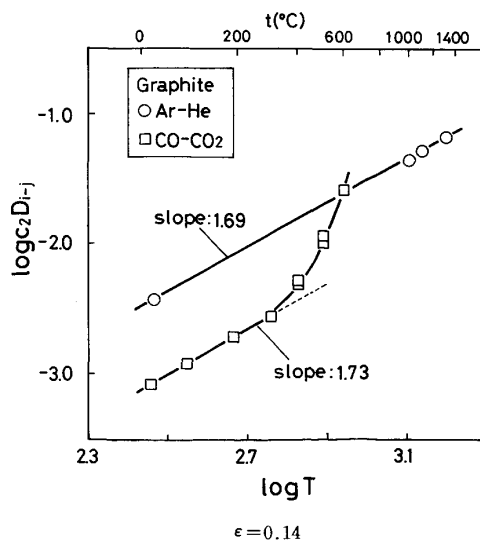
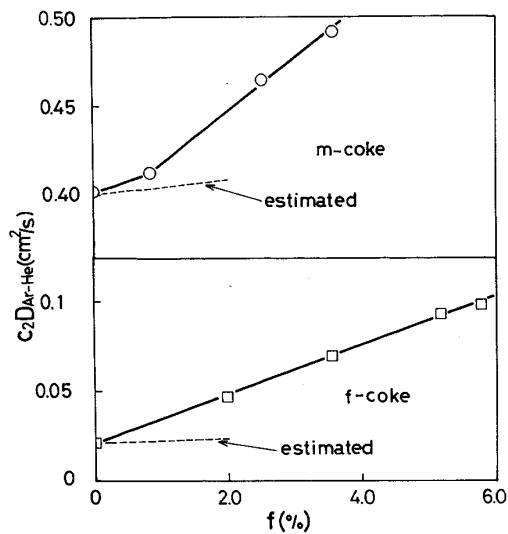


Fig. 6. Temperature dependence of effective diffusivity without the contribution of KNUDSEN diffusion through graphite.



$$\epsilon(\text{f-coke})=0.15 \quad \epsilon(\text{m-coke})=0.41$$

Fig. 7. Relation between effective diffusivity and fractional conversion through m-coke and f-coke. The samples were oxidized at 900°C with CO₂ and diffusivity was measured at the same temperature.

The dotted lines are the effective diffusivity estimated by the parallel pore model⁽²¹⁾.

したためと考えられる。ただし有効拡散係数は等圧で測定するので、後に示すように 1300°C まで測定可能である。c₁ と式 (3) から K_{Ar} と K_{CO₂} が得られ、式 (8) から Ar-He および CO-CO₂ に対し c₂D_{i-j} を求め、Fig. 6 に示した。成型コークスの場合と同様、300°C 以上では CO による反応のため、c₂D_{CO-CO₂} の測定はできなかった。Fig. 3 に示したように KNUDSEN 拡散を無視した場合、見かけ上 c₂D_{Ar-He} は T^{1.5} に比例するが上に述べたように KNUDSEN 拡散を考慮し、分子拡散のみを評価した場合、Ar-He では T^{1.69} に比例し、コークスの場合とほぼ一致することが明らかにされた。

4.4 カーボンソリュションロス反応に伴う有効拡散係数の変化

本方法の応用例として、反応中の多孔質体のガス有効拡散係数の反応途中における測定を挙げることができる。実験方法は 2.1 で述べた。TURKDOGAN ら³⁾ は反応後コークスの CO-CO₂ の有効拡散係数と反応率 f の関係をカニスター法で求めているが、各反応率ごとの元の試料の気孔率が非常に大きくばらついているので明瞭な相関は得られていない。しかし本方法では同一試料の反応による経時変化を得ることができるので、この関係を明確にすることができる。一例を Fig. 7 に示した。これから f と c₂D_{Ar-He} 間にはほぼ 1 次の関係が存在することがわかる。

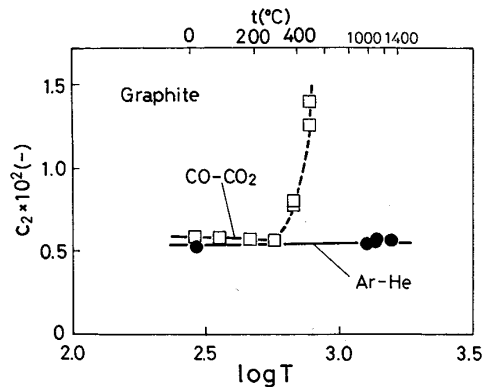


Fig. 8. Comparison of c₂ obtained for Ar-He and CO-CO₂ systems. The symbol with the dotted line indicates the steep increase of c₂ due to the reaction above 400°C.

5. 考 察

5.1 分子拡散, KNUDSEN 拡散および表面拡散の温度依存性

TURKDOGAN ら³⁾ は黒鉛中の CO-CO₂ 系および H₂-H₂O 系ガス有効拡散係数をカニスター法により室温から 900°C まで測定し、T^{1.5} に比例すると報告している。本研究でも 4.3 に示したように KNUDSEN 拡散の影響を無視した場合、彼らと同一の関係を求めたが、分子拡散のみを評価した場合、T^{1.67} に比例し、CHAPMAN-ENSKOG の Ar-He の拡散係数の理論値 T^{1.66} に良く一致した。ちなみに CO-CO₂ では理論値は 1.72 である。したがって、CHAPMAN-ENSKOG の式から計算した D_{i-j} を使用して、Ar-He, CO-CO₂ について求めた c₂ を Fig. 8 に示す。Ar-He 系では当然温度に対し変化は無いが、CO-CO₂ 系では温度の上昇と共に Ar-He の c₂ に漸近し 300°C 以上では CO による反応により c₂ がみかけ上急激に増大する。CO-CO₂ の c₂ が Ar-He よりもわずかに大きいのは表面拡散を含んだまま c₂ を評価したためと考えられる。そこで黒鉛に関し、表面拡散流束 J_{CO}^(s), J_{CO₂}^(s) と全拡散流束 J_{CO}^(T), J_{CO₂}^(T) と温度の関係を示したのが Fig. 9 である。ここで J_i^(s) は次のようにして求めた。すなわち J_i^(s) と J_i^(T) の間には、式 (5) の関係があるので、J_{CO}, J_{CO₂} は式 (8) に K_{CO}, K_{CO₂}, c₂D_{CO-CO₂} を代入すれば求められ、それぞれの値を実測値 J_{CO}^(T), J_{CO₂}^(T) から差し引けば J_i^(s) を得る。このようにして求めた J_i^(s) および J_i^(T) を Fig. 9 に示すが、この図から J_i^(s) は温度が上昇しても変化はなく、したがって J_i^(s) / J_i^(T) は温度の上昇と共に減少し、300°C では 10% 以下になることがわかる。表面拡散は吸着脱着の繰返しであり、吸着熱に関する熱力学的検討から表面拡散の温

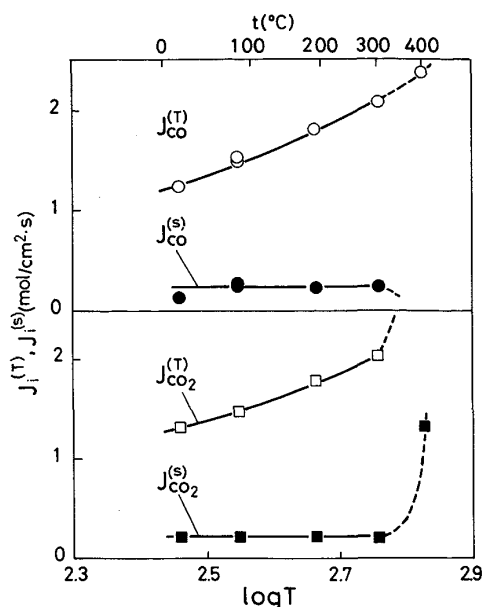


Fig. 9. Temperature dependence of total and surface diffusive fluxes of CO and CO₂ through graphite. The symbols with dotted lines show the apparent diffusive fluxes in accompany with a reaction.

度依存性は非常に小さいと推定され¹⁶⁾, Fig. 9 の結果はこの推定の妥当性を裏付けている。したがって 300°C 以上の高温では CO-CO₂ と Ar-He の c_2 は更に近づき、最終的には一致すると考えられる。

5.2 ソリューションロス反応中における気孔構造変化

コークスの酸化反応速度は、粒子内拡散と反応の混合律速領域における反応の初期段階（反応率でおよそ 20 % 以下）では、比表面積が数倍拡大する³⁾にもかかわらず一定である。そのため総括反応に定常モデルの適用が可能で、このモデルにより計算した有効拡散係数と WICKE-KALLENBACH 法で求めた値は良く一致する⁶⁾。しかし、Fig. 7 からわかるように反応の進行に伴い有効拡散係数は急激に増大する。これは通常の気孔構造を表すモデルから推定される値よりも増加割合が数倍大きい。同図には 1 例として式 (12) で示す Parallel pore model²¹⁾を使用した推定値を示したが、Random pore model²²⁾など他のモデルを用いた場合も結果に大差はない。

$$c_2 = \varepsilon / \tau \quad \dots\dots\dots (12)$$

このように反応の進行に伴い比表面積及び有効拡散係数が大きくなるにもかかわらず反応速度が一定である²⁰⁾ ことに対し、TURKDOGAN ら³⁾は閉塞したマイクロポアが開くが、この中の拡散速度がほとんど変化しないためであろうと推定しているが、明確な理由は判明していない。

6. 結 論

従来、室温近傍での測定に限定された WICKE-KALLENBACH 法を、高温での測定に使用するため、試料の接着方法を工夫することにより改良し、室温から 1300°C までの温度範囲でコークスおよび黒鉛のガス有効拡散係数の測定に成功した。またカーボンソリューションロス反応途中の、気孔構造変化に伴う有効拡散係数の変化も調査した。その結果以下の知見を得た。

1) コークスのように分子拡散支配の場合、ガス有効拡散係数は $T^{1.67} \sim T^{1.69}$ に比例する。一方、黒鉛の場合、KNUDSEN 拡散を無視できないので、室温から 1000°C でガス透過率の測定を行い、KNUDSEN 拡散係数の構造因子を求め、これを利用し分子拡散係数の温度依存性を独立に評価したところ、コークスと同一の値を得た。

2) CO-CO₂ 系の表面拡散流束の温度依存性を 300°C まで調査したところ、温度の上昇と共に全流束に対する表面拡散流束の比は小さくなり、300°C では CO, CO₂ ともに 10 % 以下になった。

3) 900°C で冶金および成型コークスに対し、カーボンソリューションロス反応を行わせた結果、ガス有効拡散係数は反応率に対し、直線的に増大した。この傾きは、従来の数式モデルから推定される値よりも数倍大きいことがわかった。

最後に高温接着剤に関し、貴重な御意見をいただきました品川白煉瓦株式会社技術研究所所長京田洋氏、成型コークスを御供試いただきました住友金属工業(株)ならびに冶金コークスを御供試下さいました新日本製鉄(株)に対しまして深く感謝いたします。また本研究の一部は昭和 60 年度科学研究費補助金(奨励 A)および東レ科学技術研究助成金によつていたことを付記し、謝意を表します。

記 号

添字 i はガス成分を表す。

c_0 : 気孔構造因子で D'ARCY の粘性流れの係数 (cm²)

c_1 : 気孔構造因子で KNUDSEN 拡散の係数 (cm)

c_2 : 気孔構造因子で分子拡散の係数 (—)

D_{i-j} : 2 元系 ($i-j$) の自由空間における相互拡散係数 (cm²/s)

f : 反応率 (%)

J_i : ガスの拡散流束 (mol/cm²·s)

K_i : KNUDSEN 拡散係数 (cm²/s)

$K_m = K_i y_j + K_j y_i$ (cm²/s)

M_i : 分子量 (g/mol)

N_i : 粘性流と拡散流を合わせた総括の流束 (mol/cm²·s)

P : 全圧 (1atm = 1.013 × 10⁶ dyne/cm²) (dyne/cm²)

添字 1, 2 は拡散セルの各部屋の区分を示す.

R : 気体定数 (8.31×10^7) (erg/deg·mol)

$\bar{r}$: 気孔の平均半径 (cm)

T : 絶対温度 (K)

y_i : モル分率 (—)

z : 距離 (cm)

L : 試料長さ (cm)

$J_i^{(S)}$: 表面拡散流束 (mol/cm²·s)

$J_i^{(T)}$: 表面拡散とバルク拡散の和 (mol/cm²·s)

τ : 迷宮度 (—)

ε : 気孔率 (—)

μ_i : 粘性係数 (g/cm·s)

$\nabla(f) := df/dz$

$\Delta P = P_1 - P_2$ (dyne/cm²·s)

$\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$ (dyne/cm²·s)

文 献

- 1) R. G. OLSSON and W. M. MCKEWAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p. 1518
- 2) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男: 選研彙, **31** (1975), p. 98
- 3) E. T. TURKDOGAN, R. G. OLSSON and J. V. VINTERS: Carbon, **8** (1970), p. 545
- 4) E. WICKE and R. KALLENBACH: Kolloid-Z., **2** (1941), p. 135
- 5) 重野芳人, 小林三郎, 武田幹治, 後藤 廣, 大森康男: 選研彙, **39** (1983), p. 25
- 6) Y. SHIGENO, S. KOBAYASHI and Y. OMORI: Trans. ISIJ, **27** (1987), p. 169
- 7) D. M. RUTHVEN: Principles of Adsorption and Adsorption Processes, (1984), p. 137 [John Wiley & Sons]
- 8) 速見諒三: 工業材料, **31** (1984), p. 50
- 9) 大森康男, 重野芳人, 小林三郎: 学振 54 委-No. 1738 (昭和 60 年 7 月)
- 10) F. C. KRACEK: Phase Diagram for Ceramists, ed. by M. K. RESER (1964), p. 94 [The American Ceramic Society]
- 11) D. S. SCOTT and F. A. L. DULLIEN: AICHE J., **8** (1962), p. 113
- 12) R. B. EBANS, III, G. M. WATSON and E. A. MASON: J. Chem. Phys., **35** (1961), p. 2076
- 13) W. G. POLLARD and R. D. PRESENT: Phys. Rev., **73** (1948), p. 762
- 14) R. D. GUNN and C. J. KING: AICHE J., **15** (1967), p. 507
- 15) K. SAKASHITA, H. ARAI and H. KOBAYASHI: J. Chem. Eng. Japan, **31** (1967), p. 920
- 16) J. M. SMITH: Chemical Engineering Kinetics (1970), p. 423 [McGraw-Hill, Inc.]
- 17) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 23 [John. Wiley & Sons]
- 18) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 511 [John. Wiley & Sons]
- 19) 佐藤亨司, 西川泰則, 田村 勇: 鉄と鋼, **9** (1983), p. 1137
- 20) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **7** (1977), p. 1081
- 21) J. M. SMITH: Chemical Engineering Kinetics (1970), p. 414 [McGraw-Hill, Inc.]
- 22) N. WAKAO and J. M. SMITH: Chem. Eng. Sci., **17** (1962), p. 825