木炭の冶金反應に關する物理化學的研究 (第1報)

木炭の燃焼性および燃焼性に及ぼす觸媒の影響*

河上 益夫** 内田 莊祐**

Masuo Kawakami and Sôsukey Uchida: On the Physico-Chemical Research of Charcoal for the Metallurgical Reaction (part 1). On the Combustion of Charcoal and the Effect of Promoter on It. On the combustion of charcoal which is important for heat treatment of steels, such as carburizing bright annealing, was investigated under various condition.

The results obtained are as follows:

- (1) At any temperature, the oxidation of charcoal by air proceeded rapidly, but reduction of produced

gas in charcoal layer was gradual.

- (2) Psedo-equilibrium state was easily reached at high temperature.
- (3) The difference in behavior of combustion of charcoal layer comprising different particles was due to the velocity of gas flows passing through charcoal layer and also the effective area of the particles.
- (4) Most of salts of Na, Ba and Ca are effective catalytically in the combustion of charcoal, but not $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Na_3PO_4 . Mg salts are slightly, Al_2O_3 and SiO_2 are negatively and oxides of Fe, Co, Ni, Mn and Cr are not effective.

(Received April 15, 1951)

I. 緒 言

鋼材を炭素の燃焼生成ガス中で加熱すれば、ガスの組成と温度によつて酸化、脱炭、滲炭などの作用を受ける。炭素源に木炭を用いた場合の作用を知る目的で、まず木炭の燃焼性およびそれに及ぼす触媒の影響を検討した。

従来もこのような観点から木炭の燃焼性を見たものがあるが⁽¹⁾⁽²⁾満足するに足るものはない。

II. 木炭の燃焼状態

木炭の燃焼反応を化学式で表わせば次のようになる。

酸素が木炭に折触する初期にはあるいは (2) が行われるが、充分な時間接触すれば Boudouard の平衡 (3) が成立する。(3) の平衡定数を K_B とすれば、空気を用いた場合に次の関係が成立する。

$$K_B = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} = 4x^2 / (0.21 - x)(1 + x) \quad (4)$$

ここに P_{CO} , P_{CO_2} は CO , CO_2 の分圧を、また $2x$ は CO の分子率を表わす。Table 1 は (4) の平衡組成の計算値である発生炉ガスの如きは多くかような平衡値には達していない。

Table 1 Equilibrium Composition of the Atmosphere Produced by Charcoal Burning with Dry Air at Various Temperatures.

Temp.	Equilibrium Constant	Calculated $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2) \times 100\%$	Temp.	Equilibrium Constant	Calculated $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2) \times 100\%$
700°	1.05	77.27	950°	67.97	99.49
750	2.79	92.55	1000	116.58	99.65
800	6.30	97.17	1050	268.30	99.86
850	14.65	97.98	1100	498.00	99.87
900	34.19	98.99			

高温炭素層に空気を送り込んだ場合の層中各域におけるガス組成を図解的に示すと Fig. 1 のようになる。図において横軸は時間あるいは R を基点とする層の厚さを、縦軸は経過時間あるいは層各位置のガス組成を表わす。まず空気が加熱木炭層に最初に触れる点は R で、ガスが層を進むに従い組成は R から左方に移る。 CO は未反応の O_2 が存

在する間は次の反応によつて CO_2 となる。

Fig. 1 The Schematic Graph which Shows the Process of Combustion of the Charcoal Layer.

Q では O_2 が丁度消耗し尽され、 CO_2 と N_2 のみである。 Q 以後は還元域で (3) によつて CO_2 は CO になる。この反応は吸熱であるから反応は緩慢である。ガスが充分の厚さを通じた後に平衡組成 P に至る。 P 以後は平衡域で反応が行われず、経過時間に伴う生成ガス組成の変化は丁度上

述の逆の関係にある。以上は炭素層が十分に厚い場合の理想的变化であつて層が少いか、流速の大きい場合にはガス組成はこの平衡組成に達し得ない。

III. 装置、試料および実験方法

(i) 装置 実験装置の略図を Fig. 2 に示す。木炭層上の空間が大きければガス組成が変わるからこれを防ぐた

めに磁製の充填物を入れた。炉の温度分布は火格子上 15 cm までは $\pm 3^\circ$ に保たれ、火格子上 3 cm でその平衡温度を示したからこの温度を木炭層の温度とした。木炭には炭化水素や水分があるために燃焼ガスに多量の H_2 が共存⁽³⁾ するが予め灼熱処理を施せば燃焼初期を除いて H_2 はない。

(ii) 試料 使用木炭は松炭で粉碎後 950° に 4 時間灼熱処理を施した。灰分は 1.4% で粒度は 10~20 mesh を選んだ。

** 東京工業大学

* 1947 年 4 月, 1948 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 藤井, 鉄と鋼, **30** (1934), 144.

(2) 呂, 本誌, **8** (1943) 605.

(3) 石澤, 鉄と鋼, **18** (1932), 1.

(iii) 実験方法 木炭層を処理温度に保ち一定流速の空気を送りつつ 30 分毎にガス分析を行った。

Fig. 2 Apparatus of the Experiment.

炭初期の厚さが 5cm でガスの層通過時間は後述のように 800° で約 13 秒, 900° で約 12 秒である。初期のガス組成

Fig. 3 Effect of the Velocities of Air Flow on the Combustion of the Charcoal Layer at 800°.

は実験時間に対して水平あるいは水平に近いので Fig. 1 の P より左側の平衡域に相当するように見える。すなわち

Fig. 4 Effect of the Velocities of Air Flow on the Combustion of the Charcoal Layer at 900°.

めて緩慢である。すなわち空気流では真の平衡に達しにくい近似的な準平衡には容易に達し得る。また高温ほど反応が早いから Fig. 1 の P-Q 域の Q 附近のガス組成変化

IV. 実験結果およびその考察

(i) 空気流速の影響

Fig. 3, 4 は空気流速の影響の例で木炭量は 10g (層の厚さ 5cm) とし, 流速を毎分 (a) 25, (b) 50 および (c) 100cc に, すなわち, cc/cm²/min では 3.1, 6.3 および 12.5 に選んだ。Fig. 3 は 800°, Fig. 4 は 900° の結果である。両図の A, B, C は (a) (b) (c) の場合で A は Fig. 1 の図解と外見上類似の図形を示す。反

は急勾配を示す。R-Q 間に相当する木炭層の厚さは実験結果から計算すると約 2 mm であり木炭粒が火格子上一重に並んだ場合に相当する。Fig. 3 と 4 によれば B, C では通過時間が A の場合の 1/2 あるいは 1/4 に相当するので 800° では (b) の場合に, 900° では (c) の場合に準平衡が得られず, 燃焼の初期よりガス組成は変化する。なお (a) の場合は (3) の逆反応により系外で煤を析出し CO₂ が多い。これは後に鋼の熱処理の場合に遭遇する。

(ii) 木炭層の厚さの影響 空気流速を毎分 50cc に保ち, 木炭層の厚さを変えて見た。Fig. 5 の A, B, C は 700°, 800° および 900° の結果である。時間零からの曲線は 700°, 800° では 15cm (30g) 900° では 10cm (20g) の場合を示

Fig. 5 Relation between the Thickness and the Combustion of the Charcoal Layer at Various Temperatures.

し 700°, 800° の 10cm (20g), 5cm (10g), 900° の 5cm (10g), 2.5cm (5g) の結果は燃焼終了時を前者にそれぞれ一致させて図示したものである。木炭の反応性が単純ならば各曲線は一致するはずであるが実際は炭の層厚によつて偏倚し, 層厚が薄いほど CO₂ 曲線は下部に, また CO 曲線は上部にある。この関係を説明するために上の燃焼曲線から空気流速 50cc/min の木炭消費速度 (mg/min/cm²) を層の各部について求め, Fig. 6 示した。縦軸は消費量, 横軸

Fig. 6 Amount of Combustion of Each Section of the Charcoal Layer at Various Temperatures.

は層の厚さ (cm) である。横軸の零は空気が最初に木炭粒に接する部分で (1) 反応が行われ, 木炭消費量は空気供給量によつて制限され, 毎分 50cc では 6.6mg/min で温度によらない。(1) 反応の完了後は還元域となつて (3) が進むが吸熱反応ゆえ高温ほど反応は著しく, 短い層で急激に減

(4) O. Boudouard, Ann. Chim. Phys., 24 (1901), 1.

少し、準平衡値に達し消費はほとんどなくなる。木炭の前消費量はこの積分値であるが、そのうち約 1/2 以上が極く短い酸化域で消費され、残りが還元域層内で消費される。したがって木炭粒が燃焼し尽すのは主として酸化域であつて、還元域では小粒となるにすぎない。

(iii) 粒度の影響 粒度の異なる木炭粒層について空隙率を求め、粒度と反応との関係を吟味した。木炭粒内の空隙が無視できる⁽⁵⁾とすれば粒間空隙は見掛け比重から求まる。木炭の見掛け比重を ρ 、容積 V cc 中の木炭量を M g とすれば空隙率 α は次式で示される。

$$\alpha = (1 - M/\rho V) \times 100\% \quad (6)$$

Table 2 の A は空隙率を示すが小粒ほど空隙率は小さい。3~4 mesh の粒がとくに大きいのは Hanging のためである。Table 2 は一定重量 (B) 一定空隙 (C) について空気流速毎分 50cc、燃焼温度 800° の条件での比較である。

Table 2 The Void in the Layers of Charcoal Particles of Various Sizes.

Sizes of Charcoal Particles (mesh)	A Void	B Void in 10g	C Weight Correspond to the Same Void
3~4	50	20.0 cm ³	8.0 g
5~10	43	17.2 "	9.2 "
10~20	40	16.5 "	10.0 "
20~30	38	15.2 "	10.5 "

Fig. 7 はその結果で燃焼開始後 1 時間目の CO 容積 % の比較である。これによれば一定重量では大粒ほど、一定空隙では小粒ほど反応は進んでいる。これは層内ガスの通過状況は複雑⁽⁶⁾であるが前者では大粒で空隙が大きいほど通過時間が長い

Fig. 7 Effect of the Size of Charcoal Particles on the Combustibility.

ため反応が進み、後者では空隙が等しいため通過時間は等しいが有効表面積が大きいので反応がよく進むことを意味している。

(iv) 通過時間の影響 木炭層の反応性は温度とガスの粒間通過時間による。通過時間を空隙率と空気量から求め、これと反応性との関係を Fig. 8 に示した。横軸は通過時間 (sec) を、縦軸は全容積中の CO₂ を表わす。横軸に平行な線は各温度の平衡値である。これによれば近似値に達するには 700° では 21 秒以上、800° では約 13 秒、900° では約 6 秒の通過時間で得られる。

V. 木炭燃焼に対する触媒の影響

従来木炭の燃焼性に対する触媒の影響を見たものは極めて

多いが低温の場合が多く、高温のものはいくつか^{(7) (8)}

Fig. 8 Relation between the Gas Combustion and Time Passing through the Charcoal Layer at Various Temperatures.

(一) 実験方法

使用木炭は松炭で 10~20 mesh のものを 950° に 4 時間加熱後 6N 塩酸で 8 日間煮沸して灰分を可及的に除去し長時間流水に曝した後乾燥したものであるが、なお灰分は 0.28 % であつた。触媒は Na, Ba, Ca, Mg, の酸化物、硫酸塩、

塩化物、硝酸塩をえらび、とくに Na 塩は弗化物、硝酸塩、シアン化物、硼酸塩、磷酸塩、硫酸塩についても行つた。そのほか各種酸化物も用い、添加量は 1.3 および 5% とした。実験装置は前述と同一で、実験温度は 800°, 木炭量は 10g、空気流速は毎分 50cc である。この条件は木炭のみではガス組成が近似的平衡組成に達しない還元域にあるから触媒の影響

が比較されやすい。実験は反応炉を予め

820° に保持した処へ試料を入れ、30 分後に空気を送り、30 分毎に生成ガスの分析を行い、4 時間継続する。結果は燃焼生成ガス中の CO+CO₂ に対する CO の百分比を反応率と呼び、これで比較した。空気中の O₂ が完全に CO になれ

Fig. 9 Promotive Effects of Na Salts on the Combustion of Charcoal at 800°.

ば生成ガス中の CO は 34.7% であるが反応率は 100% であり、800° における平衡組成は 96.16% となる。

(5) 李, 工業化学, 45 (1941), 35.

(6) 河上, 内田, 東京工大学報, 7 (1938), 357.

(7) 高橋, 本誌, 1 (1937), 26.

(8) 西岡, 金属の研究, 12 (1935), 26.

(ii) 實驗結果 (a) Na系 Fig. 9 は Na 塩の結果である。これによれば NaNO_3 , Na_2O , Na_2CO_3 , NaF , NaSO_4 および NaCN は同様の傾向を示し、1% では僅かに促進能があり、3% では燃焼の初期には近似的平衡にまで促進されるが時間の経過とともに漸減する。5% ではほぼ近似的平衡値を保っている。 Na_2CO_3 は 5% で始めて効果がある。

(b) Ba, Ca および Mg 系 アルカリ系を一括して Fig. 10 に示した。Ba 塩はいずれも促進能があり BaO と BaCO_3 は特に大きい。Ca 塩も効果があるが、 CaCO_3 は

Fig. 10 Promotive Effects of Salts of Ba, Ca and Mg on the Combustion of Charcoal at 800°.

1% で最大効果を示し、3%, 5% では却つて減少する。Mg 塩は MgCO_3 が僅かに効果があるが他はほとんどない。

(c) Fe_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 , NiO , CaO , Al_2O_3 及び SiO_2 Fig. 11 にこれらの結果を一括した。その多

Fig. 11 Promotive Effects of Oxides of Fe, Ni, Mn, Co, Cr, Al and Si at 800°.

くは促進能が大きいとの報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾があるが上の結果は予

期されたほどない。その効果はもちろん製造条件が大いに影響する。 Al_2O_3 , SiO_2 はともに負触媒的作用を示す。これは緩和浸炭作用⁽¹¹⁾と一致するが、他の塩類の存在しない場合も同様の作用を示すので Al_2O_3 , SiO_2 自身も負触媒的作用がある。

(d) 木炭中の灰分の影響 使用松炭は灰分を 1.4% 含み、これを塩酸処理によつて 0.28% まで減じたものについて比較した。Fig. 12 はその結果で横軸は空気の木炭層通過時間、縦軸は反応率である。また同時に促進能の大きい Ba

Fig. 12 Influence of Ash, BaCO_3 and SiO_2 on the Combustion of Charcoal at 800°.

CO_2 5%, 抑制能の大きい SiO_2 5% も比較のために同図に示した。これより灰分は促進能を有し、木炭の反応性を高めていることがわかる。

(v) 触媒影響の總括 以上の結果から Na 塩についてみると $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ や Na_3PO_4 のように酸化、還元し難い塩は促進能がなく、 NaCl , NaF , Na_2SO_4 のように酸化、還元が起る塩類は促進能があり、 NaCN , NaNO_3 のように分解しやすい塩は Na_2O や Na_2CO_3 と同様の効果を示し、Ragatz の説⁽¹³⁾を満足する。しかし塩化物や硫酸塩が燃焼の初期から促進能があり、さらに低温の燃焼をも促進することから必ずしも分解や酸化が行われない状態でも促進能がある。

さて K, Na, Ba などの化合物で促進能をもつものはいずれもイオン結合からなり、促進能のない硼酸塩、磷酸塩、 Al_2O_3 ・ MgO はイオン結合と共有結合とを持ち共有結合性が高い。さらに SiO_2 の負触媒的作用をなすものは共有結合体である。以上の事実から燃焼促進剤の陽根と促進能とは深い関係があることが言われ、陰根はそれを助長するか減促する役割を果すに過ぎない。この陽根元素の電気陰性度は原子番号と周期律的關係にあり、燃焼を促進する化合物の陽根である Li, Na, K, Sr, Ba などは電気陰性度が 1 以下で小さく、Mg, Al, Si と順次に大きくなり⁽¹⁴⁾、それに伴つて促進能も弱まる。この電気陰性度の小さいことは

(11) 河上、藤、本誌、13 (1949), 5 号, 6; 11 号, 25.

(13) R. A. Ragatz & O. L. Kowalke, Metals & Alloys, 2 (1932), 343.

(14) L. Pouling, The Nature of the Chemical Bond, 1938.

(9) B. Neumann & A. V. Ahler, Brennstoff, 15 (1934), 61.

(10) V. S. T. Finkelstein, J. Phys. Chem., (U. S. S R); 3 (1932), 425.

遊離電子を生じやすいことで他に電子を与える機会が多いのである。この燃焼反応の促進能に関する限り電気陰性度と一義的關係にある。これがら燃焼促進反応をイオン反応と考えると O_2 より CO_2 , CO の形成するにあたり、イオンの授受がある筈である。この CO , CO_2 の構造は共有結合 1 組とイオン結合 2 組とより成り同程度の寄与をなし共鳴して安定状態を保っているので接触剤として電気陰性度の小さい金属あるいはその化合物(イオン結合)を用いると効果があることが考えられる。しかしこの定量的關係はさらに検討を要する。

VI. 結 言

以上の実験により次の結果を得た。

- (1) 木炭粒層と空気との反応は CO の生成反応によって決定される。
- (2) 各温度で近似的平衡値には容易に達し得られる。

(3) 連続的にガスを発生する場合に空気送入手量、木炭層の温度を一定に保つだけで一定組成のガスが得られる。

(4) 木炭層は低温では燃焼経過とともに反応性は悪くなる。

(5) 粒度によつて同一条件でも燃焼性が異なるがこれは通過時間と粒の有効表面積の大小による。

(6) 燃焼性に対する触媒の影響は Na 塩は大であり、5% の添加で充分である。しかし $Na_2B_4O_7$, Na_3PO_4 は作用がない。 Ba 系は Na 系と同様な効果があり、 Ca 系では 1% 附近に最大効果がある。 Mg 系は僅かに促進能があるが Al_2O_3 , SiO_2 は負触媒的作用を示す。これから促進能を有するのは電気陽性度の小さい陽根をもつイオン結合物で共有結合性化合物はその効果がない。鉄系金属の酸化物は、従来報告されているほどの効果はない。

この研究の費用の一部は文部省科研の補助による。