

コークスの燃焼に於ける頻度係数の意義について

The Meaning of Frequency factor in Cokes Combustion.

木内 俊二 (Shunji Kiuchi)

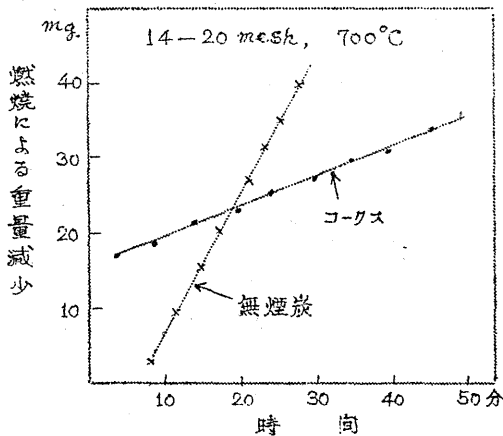
ABSTRACT— From consideration of the experimental data obtained by thermobalance, the activation energies of Combustion of Cokes and anthracites are nearly equal in spite of their different combustion velocities. For the purpose of solving this contradiction, the author express a presumptive idea derived from the Combustion mechanism of Carbon aggregates about the frequency factor "C" in the Arrhenius equation, $k = C e^{-\frac{A}{RT}}$.

1. 緒言. コークスと無煙炭の反応性を熱天秤によって比較せる結果によれば、無煙炭の反応性はコークスのそれに比して大なることが明らかであるが、活性化エネルギーの大小は必ずしもこれに關係せざるが如き結果が得られるのである。然らばこの反応性の差は何によって惹起されるかといふ疑問が生ずるわけで、以下これに答へるべく考察を行った次第である。^(*)

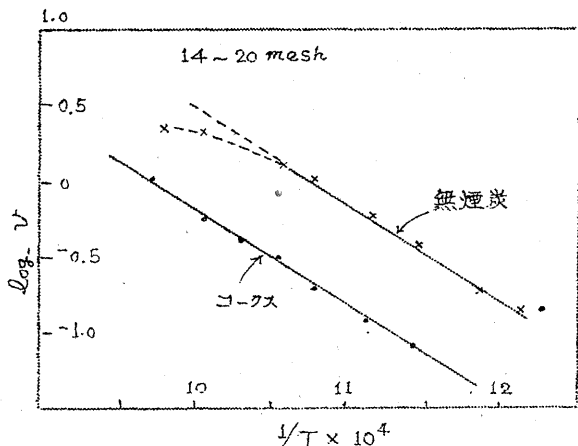
2. 実験的事実. 第一圖は無煙炭とコークスの700°Cに於ける反応速度を比較したもので、無煙炭の方が明らかに大なる値を有する。かゝる実験を温度を変えて数多く行へば、活性化エネルギーが求まる。その結果は第二圖の如くである。圖中直線と横軸との角を α とすれば、活性化エネルギーは $\tan \alpha$ に常数を乘じて求まるから、 α が等しければ活性化エネルギーは等しく、異なるときは一方の大小に応じてそれぞれ大又は小となる。而して反応速度は活性化エネルギーが小さい方が大であることはその本質から当然であり、又 "ア-レニウス" の式に於いて dR/dA が負なることから明らかである。従つて第二圖に於いては無煙炭の活性化エネルギーがコークスのそれより小なるべきであるにかかわらず、事實は左様にならない。こゝに矛盾をみるのである。

3. ア-レニウスの式について: 如上の矛盾から活性化エネルギーの根底

^(*) 灰分の影響については研究中であるが、本稿では一応論外とした。蓋し灰分は兩者何れも十数%、その差僅に数%以下であり、反応性に現はれる大なる差を説明するには差があまりに僅少と思はれるからである。



第一図. コークス及無煙炭の燃焼量と時間の関係(熱天秤)の一例



第二図. コークス及無煙炭の活性化エネルギーの比較の一例.

をなすところのアレニウスの式について疑問をいだき得るので、一応その確實性を調べておくこととする。⁽¹⁾

或 化学反応に於いて、その平衡恒数を K 、反応熱を Q とすれば

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad \text{--- (1)}$$

なる関係がある。この反応の正逆両方向の速度恒数をそれぞれ k_1, k_2 とすれば

$$k_1/k_2 = K \quad \text{であるから}$$

その対数をとって、 T で微分すると

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} \quad \text{--- (2)}$$

となる。(2)を(1)と比較すれば

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln k_1}{dT} &= \frac{A_1}{RT^2} + B \\ \frac{d \ln k_2}{dT} &= \frac{A_2}{RT^2} + B \end{aligned} \right\} \quad \text{--- (3)}$$

$$A_1 - A_2 = Q$$

を得る。然るにアレニウスは $B=0$ として実験結果とよく一致することを発見した。これがアレニウスの式の起源である。

全氏は更に単分子反応を例にとって同じ式を理論的に導いてその確實性を明らかにした。

3. 式を $B=0$ として書きかへると $k = C e^{-\frac{A}{RT}}$ --- (4)

となり、こゝに C は積分定数で頻度係数と稱せられる。又 k なる速度恒数は原系の濃度が何れも単位なるとき、単位時間に単位容積内で反応する物質の量であるが、これを反応する分子数にて表はしてこれを k' とし、気体分子運動論に基いて誘導した結果によれば

$$k' = \sum A = \sum e^{-\frac{A}{RT}} \quad (5)$$

となり、この $\sum A$ は単位時間に単位容積中で衝突する分子数を意味し、 $\sum A$ は反応を行ふべき有効衝突をなす分子数である。(4),(5)を比較すれば、 C は全衝突の回数に比例した数であつて、頻度係数なる言葉はかくの如き意味を有するものである。以上によりアレーニウスの式が実験的にも理論的にも支持せられたものであつて本質的には何等変更の必要なきことが承認できる。よつて実際の場合について頻度係数を導いてみると第一表の如くになり、場合々々によつて異つた値を有するのである。反応速度が活性化エネルギーに差がないにもかゝらず著しく異つたのは實はこゝに原因があつたわけである。然らば頻度係数が異るといふ物理的意味は如何なることであるうか、これに対しては炭素の燃焼機構が答へてくれる。

4. 炭素の燃焼機構。本論に入る前に炭素それ自体の構造について述べる必要がある。所謂無定形炭素なるものが如何なる構造を有するやについては⁽²⁾、無定形(非晶質)説と結晶質説とが互に相對峙して論議を重ねたわけであるが、現在では結晶質説に落着いたと見られる。即ち所謂無定形炭

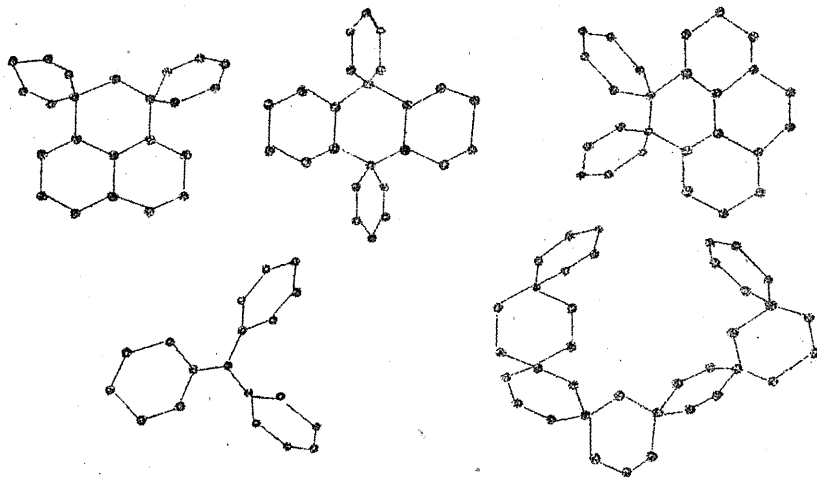
目 節	種 類	$\log C$ (mg/min.)	C (g/min.)	C_A/C_C
14—20	無煙炭	7.00	$C_A = 100 \times 10^2$	7.7
	コークス	6.10	$C_C = 13 \times 10^2$	
60—80	無煙炭	7.10	$C_A = 126 \times 10^2$	4.5
	コークス	6.45	$C_C = 28 \times 10^2$	
250—300	無煙炭	7.70	$C_A = 400 \times 10^2$	4.4
	コークス	6.95	$C_C = 81 \times 10^2$	

(反応面積 = 約 1.76 cm^2)

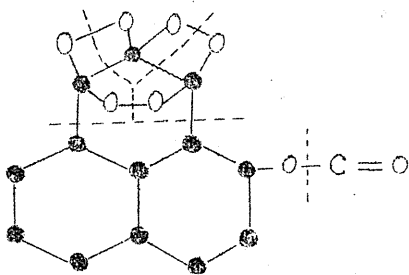
第一表 頻度係数 C の比較

素なるものは、石墨構造の極めて微細なる結晶質で而も不規則なる集合体でその性質の差異は主として結晶粒子の大き並にその配列状態に基づくものである。石墨構造質の中には才三圖に示す如き二次元配列⁽³⁾のものもあり、その形状も多種多様とみられる。従つて無定形炭素の構造の基礎は結局石墨の底面をつくる六角炭素環であつて、これが若干づつ結合して結晶粒子となり、個々の無定形炭素をつつてゐるものである。こゝに於いて炭素原子には二つの種類が出現した。一は六角炭素環集合体の外周にあり、四ヶの原子価のうち二つをもつて隣接炭素原子と結合し、残余の二つは不飽和のまゝ残留して境界

原子価を形成して居り、他は六角炭素環集合体の内部にあり、三ヶの原子価をもつて隣接炭素原子と結合し、残れる一ヶは遊離したまゝ残り、一次原子価と呼ばれる不飽和原子価を形成してゐるものである。この不飽和原子価は底面が結合するときには垂直に上向又は下向きにのびて底面結合の役目を果すものである。何れの場合に於いても不飽和原子価は酸素を吸着する真は全しであるが、これが炭素と共に分離する即ち燃焼する段になると全然異った態度をとる。即ち周辺原子は直ちに燃焼するが、内部の原子は燃焼せず、周辺原子が



第三図 無定形炭素の微細構造 (3)



第四図 (4) (千谷氏)
CO及CO₂の生成機構

燃焼して自らが周辺原子と成ってから初めて燃焼を行ふものである。才四図は外周原子が酸素を吸着して燃焼し、CO₂を生ずる機構並びにCO₂が吸着せられてCOを生ずる機構を示すものであるが、内部の原子にはかくの如きことは行はれないのである。

かくの如くに考察して来れば燃焼の際して衝突原子数として数へらるべき炭素原子は周辺のもののみと考へねばならない。内部にある炭素原子は燃焼しないのであるからその

瞬間に於いては不燃物とみても差支へない筈である。而してかゝる周辺の炭素原子は個々の炭素環集合体が大きくなるほど数を減する筈である。従つて同じ條件に於いて実験を行つてもニークスと無煙炭では表の如くに類炭係数が異つて

来るといふ説明がつくのであって、無煙炭はコークスよりも炭素環集合体が小さい。つまり平易に言へば結晶粒子が小さく、活性なる周辺原子が多い。これが活性化エネルギーが等しいにかかわらず反応速度が異つた原因をなすものと考へられるのである。つまり全炭素原子が頻度係数して考慮せらるゝ資格を有するものではなく、結晶粒子の周辺にあるもののみがこれを備へてゐるものである。

終りに本研究は文部省科学研究費の補助をうけてゐることを記して謝意を表す。

文 献

- (1) 千谷博士著： 化学反応
- (2) 最新燃料工学大系 (I)
- (3) O. Ruff : Z. Electrochemie. 44 (1938)
最新燃料工学大系
- (4) 千谷博士 : 燃料と爆発