

金属製錬反応の速度論Ⅱ

—化学反応速度—

北村 信也*

4. 化学反応速度

4.1 化学反応速度式⁽¹⁾⁽²⁾

温度、圧力が一定の下で起こる次のような反応を考える。



化学反応速度 r は物質量的変化速度であり、 $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ のような単位を持ち、各成分の反応速度の間には式(4.2)の関係がある。

$$r = -\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = +\frac{r_C}{c} = +\frac{r_D}{d} \quad (4.2)$$

質量作用の法則に従えば、反応速度は反応成分の濃度の積に比例するため、濃度を C (mol/m^3)、時間を t (s) と書くと次式で表される。

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (4.3)$$

ここで、 k は反応速度定数、 $a + b = n$ を反応次数と呼び、 $n = 1$ が1次反応、 $n = 2$ が2次反応となる。

下記の式(4.4)で表した反応のように、逆反応が無視できる場合や不可逆反応の場合には、反応速度式は式(4.5)のように1次反応で表される。鉄鋼製錬で1次反応を示す例は、溶鋼に含まれるCaやMgの気化反応等である。



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (4.5)$$

今、反応開始時点での A の濃度を $C_{A,0}$ 、 t 時間後の濃度を C_A とし積分すると式(4.6)が得られる。

$$\ln C_A = \ln C_{A,0} - k_1 t, \quad C_A = C_{A,0} e^{-k_1 t} \quad (4.6)$$

つまり、1次反応の特徴は反応物の濃度が指数関数的に減

少することである。

2次反応は次式のような反応が該当し、脱窒素や脱水素などの鉄鋼製錬反応が該当する。

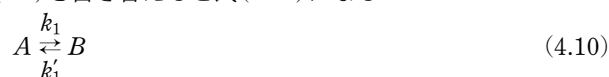


反応速度式は式(4.8)であり、不可逆反応の場合は、初濃度を $C_{A,0}$ 、 $C_{B,0}$ とし積分すると式(4.9)が得られる。

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B, \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{C_{A,0} - C_{B,0}} \ln \left(\frac{C_{B,0} C_A}{C_{A,0} C_B} \right) = k_2 t, \quad \frac{1}{C_{A,0}} - \frac{1}{C_A} = -k_2 t \quad (4.9)$$

反応初期で生成物がほとんどない時には逆反応は無視できるが、生成物が多くなると逆反応は無視できず、平衡では正反応の速度と逆反応の速度が等しくなる。逆反応も考慮して式(4.4)を書き替えると式(4.10)になる。



正反応は B の生成速度であり $k_1 C_A$ 、逆反応は B の分解反応であり $k'_1 C_B$ で表されるため、 B の生成速度は式(4.11)になる。

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k'_1 C_B \quad (4.11)$$

反応が平衡に達した時は $dC_B/dt = 0$ で、平衡濃度を $C_{A,\text{eq}}$ 、 $C_{B,\text{eq}}$ と書くと、式(4.11)から $k_1 C_{A,\text{eq}} = k'_1 C_{B,\text{eq}}$ となる。したがって平衡定数 K と反応速度定数の間には式(4.12)が成り立つ。つまり、平衡定数とは正反応と逆反応の反応速度定数の比であることになる。

$$K = \frac{C_{B,\text{eq}}}{C_{A,\text{eq}}} = \frac{k_1}{k'_1} \quad (4.12)$$

A の初期濃度を $C_{A,0}$ とし、はじめには B は存在しなかつ

* 東北大学名誉教授

Kinetics of Metal Smelting Reaction II —Chemical Reaction Rate—; Shin-ya Kitamura (Emeritus Professor, Tohoku University, Sendai)

Keywords: chemical reaction, kinetics, adsorption, reaction rate, nitrogen

2020年6月24日受理[doi:10.2320/materia.60.181]

たとすると、 $C_{A,0} = C_A + C_B$ の関係が成り立つ。したがって、式(4.11)は式(4.13)となり、その積分形は式(4.14)になる。

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k'_1 (C_{A,0} - C_A) \quad (4.13)$$

$$\ln \left(\frac{C_{A,0} - C_{A,eq}}{C_A - C_{A,eq}} \right) = (k_1 + k'_1) t \quad (4.14)$$

一方、逆反応を考慮して式(4.7)を書き換えると式(4.15)になる。



同様に A と B の初期濃度を $C_{A,0}$ 、 $C_{B,0}$ とし、はじめには C は存在しなかったとすると、式(4.8)は式(4.16)となり、その積分形は式(4.17)になる。

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 - k'_2 (C_{A,0} - C_A) \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{C_{A,0} - C_{A,eq}}{C_{A,eq} (2C_{A,0} - C_{A,eq})} \right) \times \ln \left(\frac{C_{A,0} C_{A,eq} (C_{A,0} - C_{A,eq}) + (C_{A,0} - C_{A,eq})^2 C_A}{(C_A - C_{A,eq}) C_{A,0}^2} \right) = k_2 t \quad (4.17)$$

このように、化学反応速度は平衡濃度と反応速度定数を用いて表す事ができる。

4・2 界面における反応⁽¹⁾

溶鋼と窒素との反応は、硫黄や酸素の濃度に大きく影響を受ける。これらの元素は界面活性元素と呼ばれ、溶鋼表面での窒素原子の吸着を妨げる。このような界面における反応を表す場合に、ラングミュアの吸着モデルが広く用いられている。このモデルでは以下を仮定している。

(1) 表面には一定数の吸着点があり、気体と平衡する時、吸着点のうち吸着分子で占められている点の割合は θ 、占められていない点の割合は $1 - \theta$ である。

(2) 各吸着点には1個の分子だけが吸着される、吸着分子間の相互作用はない。

(3) 単分子吸着層のみが生成される。

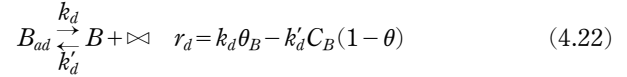
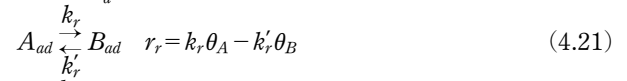
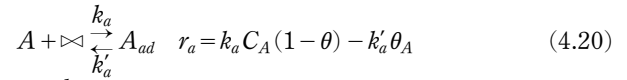
表面から吸着分子が脱離する速度は θ に比例し、脱離速度定数 k_d を用いて $k_d \theta$ と書く。一方、気体分子の衝突頻度は吸着成分の分圧 P_A に比例し、表面に衝突した分子が吸着する速度は $1 - \theta$ に比例するため、吸着速度定数 k_a を用いて $k_a P_A (1 - \theta)$ と書くことができる。平衡状態では脱離速度と吸着速度が等しいので、式(4.18)が成り立ち、 θ は吸着係数 K_{ad} を用いて式(4.19)で書き表せ、この式をラングミュアの吸着等温式と呼ぶ。

$$k_d \theta = k_a P_A (1 - \theta) \quad (4.18)$$

$$\theta = \frac{k_a P_A}{k_d + k_a P_A} = \frac{K_{ad} P_A}{1 + K_{ad} P_A}, \quad K_{ad} = k_a / k_d \quad (4.19)$$

いま、 $A \rightleftharpoons B$ という反応を素過程に分けると、界面における A の吸着(式(4.20))、界面での化学反応(式(4.21))、界面からの B の脱離(式(4.22))となる。ここで、 \bowtie は吸着点

を示し、 θ_A 、 θ_B は A 、 B により占められている吸着点で、 $\theta = \theta_A + \theta_B$ である。



脱着過程が律速だとすれば、吸着と化学反応は平衡に達しているとみなせるので、式(4.23)が成り立ち、反応速度は式(4.24)になる。

$$\theta_A = \frac{k_a}{k'_a} C_A (1 - \theta), \quad \theta_B = \frac{k_r}{k'_r} \theta_A \quad (4.23)$$

$$r = \frac{k_a k_r k_d / k'_a k'_r}{1 + (k_a / k'_a) C_A + (k_a k_r / k'_a k'_r) C_A} \left(C_A - \frac{k'_a k'_r k'_d}{k_a k_r k_d} C_B \right) \quad (4.24)$$

A の吸着反応についてはラングミュアの吸着等温式で表される平衡が成り立ち脱離速度は十分に速いとすると、反応速度は式(4.25)になる。ここで $C_{A,ad}$ は単位面積当たりの A 分子の吸着量を示し、単位面積当たりの吸着点の数 Γ_t と A 分子が吸着している割合 θ_A の積で与えられる。

$$r = k_r C_{A,ad} = k_r \Gamma_t \theta_A = k_r \Gamma_t \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (4.25)$$

これより、 $K_A P_A$ が非常に大きい場合は $r = k_r \Gamma_t$ となり反応速度は分圧に依存しないことになり、逆に、 $K_A P_A$ が非常に小さい場合は $r = k_r \Gamma_t \cdot K_A P_A$ となり反応速度は分圧に比例することになる。

4・3 解析例

4・3・1 化学反応速度律速条件での解析⁽³⁾

前記のように、金属製錬反応は高温で起こるため、一般的には化学反応速度は十分に速く、化学反応速度が律速する場合は少ない。鉄鋼製錬では溶鋼への窒素の吸収や放出を解析する場合に、化学反応速度を考慮する必要がある事が知られている。

Ar-窒素ガス雰囲気下で溶鉄からの脱窒素速度を測定したところ図4.1の結果を得た。脱窒素反応は逆反応を考慮した式(4.15)を書き換えると式(4.26)になる。



脱窒素速度を溶鋼中の窒素濃度変化で表すため、界面面積 A と溶鋼体積 V を用いて式(4.16)を書くと式(4.27)になる。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \{k_2 [\%N]^2 - k'_2 P_{N_2}\} \quad (4.27)$$

図4.1は純 Ar を用いた場合の結果なので、 P_{N_2} はゼロとみなせ、初期窒素濃度を $[\%N]_0$ とおくと式(4.28)が得られる。

$$\frac{1}{[\%N]} - \frac{1}{[\%N]_0} = \frac{A}{V} k_2 t \quad (4.28)$$

図4.1を $1/[\%N]$ と時間の関係でプロットすると図4.2のように良い直線関係が得られた。

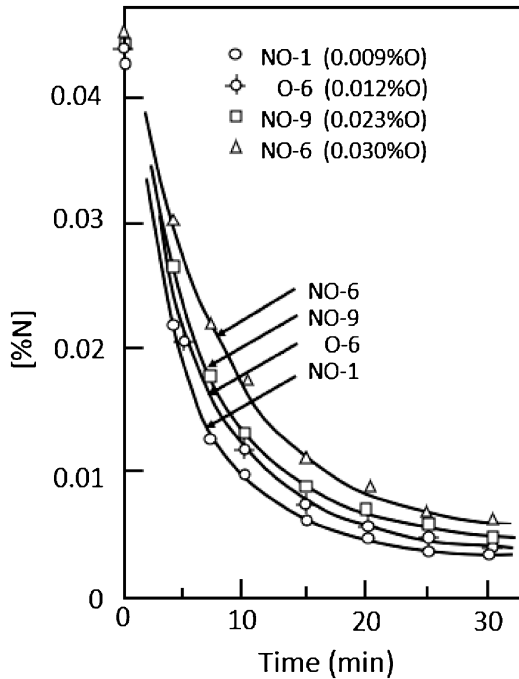


図 4.1 窒素の低下挙動⁽³⁾.

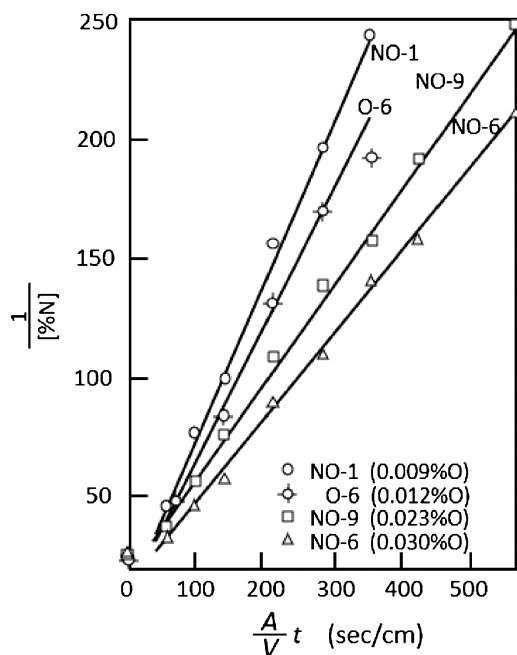


図 4.2 1/[%N]と時間の関係⁽³⁾.

次いで窒素分圧を変えた実験を行った。この場合は式(4.27)の P_{N_2} はゼロではないが、平衡に達した場合には式(4.29)の関係が成り立つため、平衡窒素濃度 $[\%N]_{eq}$ を用いると式(4.27)は式(4.30)となり、積分形は式(4.31)となる。

$$k_2[\%N]_{eq}^2 = k_2 P_{N_2} \quad (4.29)$$

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \{k_2[\%N]^2 - k_2[\%N]_{eq}^2\} \\ = \frac{A}{V} k_2 \{[\%N]^2 - [\%N]_{eq}^2\} \quad (4.30)$$

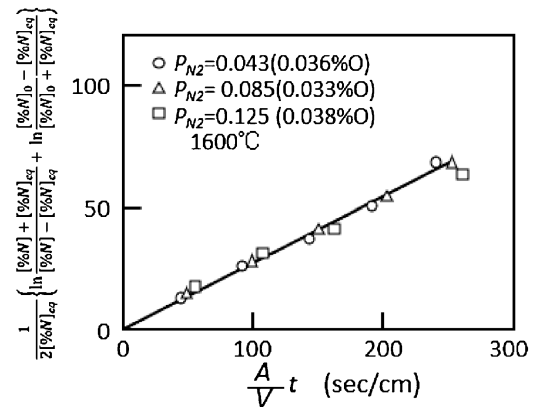


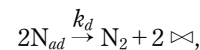
図 4.3 式(4.31)の左辺と時間の関係⁽³⁾.

$$\frac{1}{2[\%N]_{eq}} \left\{ \ln \frac{[\%N]_0 + [\%N]_{eq} - [\%N]_{eq}}{[\%N]_0 - [\%N]_{eq}} + \ln \frac{[\%N]_0 - [\%N]_{eq}}{[\%N]_0 + [\%N]_{eq}} \right\} \\ = k_2 \frac{A}{V} t \quad (4.31)$$

図4.3は式(4.31)の左辺と時間の関係だが、良い直線関係が得られている。

ところで、脱窒素速度定数は微量の硫黄や酸素の存在で大きく低下する。これは、界面における吸着の影響と考えられる。吸着平衡は式(4.19)と同じ考え方で式(4.32)で表され、脱着が律速し逆反応を無視すると、反応速度式は式(4.25)と同じ考え方で式(4.33)になる。

$$\theta_N = \frac{K_N a_N}{1 + K_O a_O + K_S a_S + K_N a_N} \quad (4.32)$$



$$r = k_d \theta_N^2 = k_d \left\{ K_N a_N \left(\frac{1}{1 + K_O a_O + K_S a_S + K_N a_N} \right) \right\}^2 \quad (4.33)$$

これを窒素濃度の変化速度で書きなおすと、溶鋼密度 ρ と窒素の原子量 M_N を用いて式(4.34)が得られる。ここで、各元素の活量は濃度と等しいと近似し、 $K_N \cdot a_N$ は $K_O \cdot a_O$ 、 $K_S \cdot a_S$ より十分に小さいとした。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \frac{M_N}{\rho} k_d K_N^2 \\ \times \left(\frac{1}{1 + K_O [\%O] + K_S [\%S]} \right)^2 [\%N]^2 \\ = k_N [\%N]^2 \quad (4.34)$$

見かけの脱窒素速度定数 k_N (cm/(%・sec))は式(4.34)第2項の $[\%N]^2$ に対する係数項であり、その逆数の平方根をとれば、 $\exists = (A/V)(M_N/\rho)k_d K_N^2$ とすると式(4.35)になり、実験で得られる脱窒素度と酸素又は硫黄濃度との関係から K_O 、 K_S を評価する事ができ、例えば式(4.36)が提示されている。尚、 f_N は窒素の活量係数である。

$$\frac{1}{\sqrt{k_N}} = \frac{1}{\sqrt{\exists}} (1 + K_O [\%O] + K_S [\%S]) \quad (4.35)$$

$$k_N = 0.974 f_N^2 \left(\frac{1}{1 + 28.4[\%O] + 5.35[\%S]} \right)^2 \quad (4.36)$$

4.3.2 混合律速条件での解析⁽⁴⁾

前節では、脱窒素速度を化学反応律速で解析した例を示したが、界面活性元素の濃度が低く化学反応速度が速い場合には物質移動律速や混合律速になる場合もある。

窒素ガス N_2 が溶鉄に $[N]$ として吸収される反応、または溶鉄中 $[N]$ が N_2 として放出される反応の素過程として以下を考える。

- (1) N_2 の気相側境膜層内物質移動
- (2) 界面における吸着反応
- (3) $[N]$ の溶鋼側境膜層内物質移動

気相側境膜層内の物質移動流束は分圧差を駆動力にすると式(4.37)で、溶鋼側境膜層内の物質移動流束は式(4.38)で表せる。ここで、 k_g は気相側境膜層内の物質移動係数である。

$$N_g = \frac{k_g}{RT} (P_{N_2} - P_{N_2,i}) \quad (4.37)$$

$$N_m = k_m (C_{N,i} - C_N) \quad (4.38)$$

界面での吸着反応は式(4.16)、(4.17)で表されるので k_2 , k'_2 を k_c , k'_c と書き、平衡定数を K とすると式(4.39)となる。

$$N_c = k_c P_{N_2,i} - k'_c C_{N,i}^2 = k_c \left(P_{N_2,i} - \frac{C_{N,i}^2}{K} \right) \quad (4.39)$$

平衡定数は式(4.40)で定義される、定常状態では $N_g = N_m = N_c = N_{ov}$ であるため式(4.41)が得られる。

$$K = \frac{k_c}{k'_c} = \frac{C_{N,e}^2}{P_{N_2,e}} \quad (4.40)$$

$$N_{ov} = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{K}{2C_{N,i}} \left(\frac{RT}{k_g} + \frac{1}{k_c} \right)} (C_{N,i}^2 - C_N) \quad (4.41)$$

式(4.41)は吸収速度を表したものであるが、右辺に負号をつければそのまま放出速度を表す式になる。

図4.4は窒素吸収速度を1次式で表した場合の吸窒速度定数(k_N ; cm/s)と界面活性元素である酸素、硫黄濃度との関係を示した実験結果である。このように界面活性元素濃度が低い場合には、これらの濃度に依らず一定値になる。これは k_c が十分に大きく反応が溶鋼側境膜層内の物質移動で律速

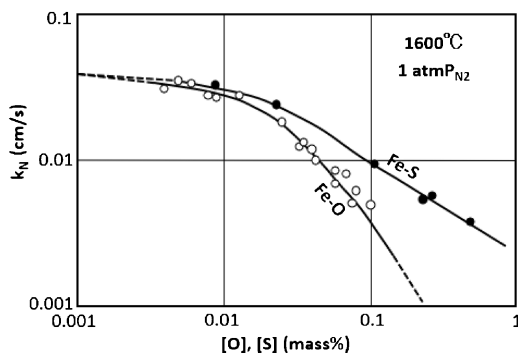
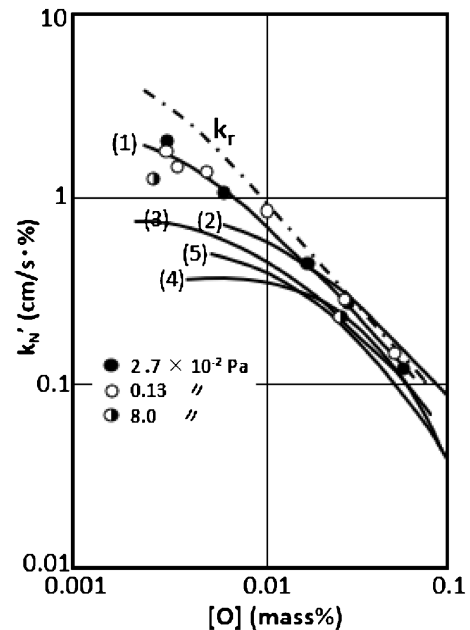


図4.4 1次式を仮定した吸窒速度定数と界面活性元素濃度との関係⁽⁴⁾。

される事を示している(相対的に気相側物質移動は速いので無視する)。この結果から、 k_m を求め、界面活性元素濃度が高い条件での実験結果を式(4.41)で解析することで k_c を求める事ができる。図4.5は、実験結果を2次式で解析して得た吸窒速度定数(k'_N ; cm/(s·%))と酸素濃度の関係を示す。図中の一点鎖線は、得られた k_c の値を用いて化学反応速度律速として計算した値であるが、酸素濃度が低くなると、この線からの乖離が大きくなっており、この条件では物質移動抵抗が無視できなくなる事がわかる。

一方、同様の解析方法で、真空度を变化させた実験結果を用いて k_g を評価した例もある⁽⁵⁾。この場合、 k_c と k_m の値が



(1) Choh, Inoue, (2) Ban-ya et al, (3) Suzuki et al., (4) Narita et al., (5) Shinmyo et al.

図4.5 2次式を仮定した吸窒速度定数と酸素濃度の関係⁽⁴⁾。

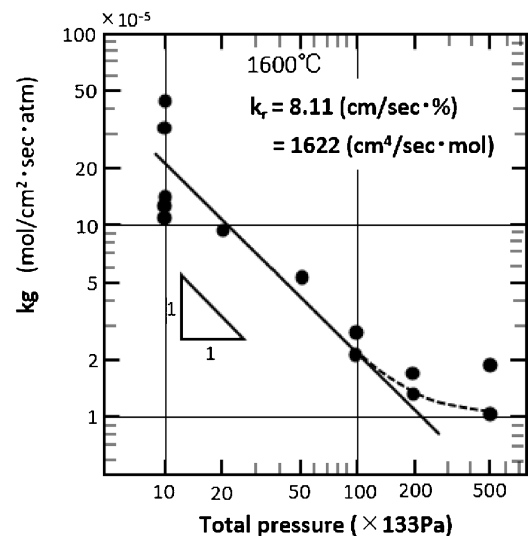


図4.6 k_g に対する真空度の影響⁽⁵⁾。

