

# 湿り空気流中の固体炭素の燃焼

辻 廣・松 井 潔・牧 野 敦

Combustion of Solid Carbon under Humid Air Flows

By

Hiroshi TSUJI, Kiyoshi MATSUI and Atsushi MAKINO

**Summary:** Combustion experiments were made under air flows having water-vapor concentrations of 0.0022, 0.017, and 0.1; and the effects of water-vapor concentration on the combustion rate were examined. Test specimens of solid carbon were burned in the stagnation flow field; the velocity gradients were about 340 1/s, 85 1/s, and 22 1/s. The test specimen, consisting of graphitized carbon, is a disk of 10 mm diameter and 1 mm thickness. The surface temperature of the test specimen was kept constant by an external heat source during each experimental run in the range 1000–1700 K. The following results have been obtained: 1) Presence of a large quantity of water vapor in air flows does not affect the linearity of the relation between burned mass and burned time. 2) Increase in the water-vapor concentration in air flows decreases the combustion rate. 3) In the surface temperature range 1200–1500 K, the combustion rate is controlled both by surface kinetic rate and by diffusion rate of gaseous reactants; for the surface temperatures higher than 1500 K, the combustion rate is predominantly controlled by the diffusion rate. 4) For the combustion at the surface temperature of 1500 K (diffusion controlled combustion), water vapor in air flows reduces the rate of oxidation of solid carbon by oxygen.

## 概 要

空気流中の水蒸気濃度が固体炭素の燃焼率に及ぼす影響を調べるために、種々の水蒸気濃度をもつ空気のよどみ流れの場で燃焼実験が行なわれた。空気流中の水蒸気濃度はモル分率で 0.0022, 0.017, 0.1 であり、その速度勾配は約 340 1/s, 85 1/s, 22 1/s である。試料炭素は黒鉛質で、形状は直径 10 mm, 厚さ 1 mm の円板である。各燃焼実験中試料の表面温度は 1000~1700 K の範囲で一定に保たれた。実験の結果以下のことがわかった。1. 空気流中の水蒸気濃度が高い場合でも、燃焼量は燃焼時間に比例する。2. 空気流中の水蒸気濃度が増加すると固体炭素の燃焼率は減少する。3. 固体炭素表面温度 1200~1500 K では燃焼率は表面化学反応速度と気体反応物の固体表面への拡

散率の両方に支配され、表面温度 1500 K 以上では気体反応物の拡散率に支配される。4. 拡散支配である固体炭素表面温度 1500 K では、空気流中の水蒸気は炭素の酸素による酸化率を抑制する。

### 1. まえがき

水蒸気は固体炭素と不均一反応を行ない、一酸化炭素と水素を生成する ( $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2_{(g)}$ )。水蒸気は、また、炭素一酸素反応に触媒作用を及ぼす。このため空気あるいは酸素中に含まれる水蒸気の濃度は固体炭素の燃焼率に影響を及ぼす。

この空気あるいは酸素中に含まれる水蒸気濃度が固体炭素の燃焼率に及ぼす影響について、その水蒸気濃度がごく低い場合については、フランスの研究者によってかなり詳しく調べられた [1~5]。彼らが調べたのは、水蒸気濃度が低く気体反応物(酸化剤)としてよりは、むしろ触媒として作用するような場合についてであった。彼らは、水蒸気は確かに固体炭素の燃焼率に影響を及ぼすがその影響は複雑であること(水蒸気の存在は固体炭素の種類によって、燃焼率を増加させることもあるし、また減少させることもある)を明らかにした。

ところが、空気あるいは酸素中に含まれる水蒸気の濃度がかなり高い値をもつ場合(水蒸気の量が酸素の量の数パーセントをこえるような場合)について、その水蒸気濃度が炭素の燃焼率に及ぼす影響を調べた研究はほとんどない。そこで我々は、空気流中の水蒸気濃度を低い値から高い値まで変化させて、空気流中で固体炭素の燃焼実験を行ない、空気流中の水蒸気濃度が固体炭素の燃焼率に及ぼす影響を調べた。燃焼を行なわせる流れ場としては、一つのパラメタで定義できるよどみ流れの場を利用し、各燃焼実験中試料炭素の表面温度を一定に保つようにした。

## 2. 実験装置と試料炭素

### 2.1 装置の配置と流れ場

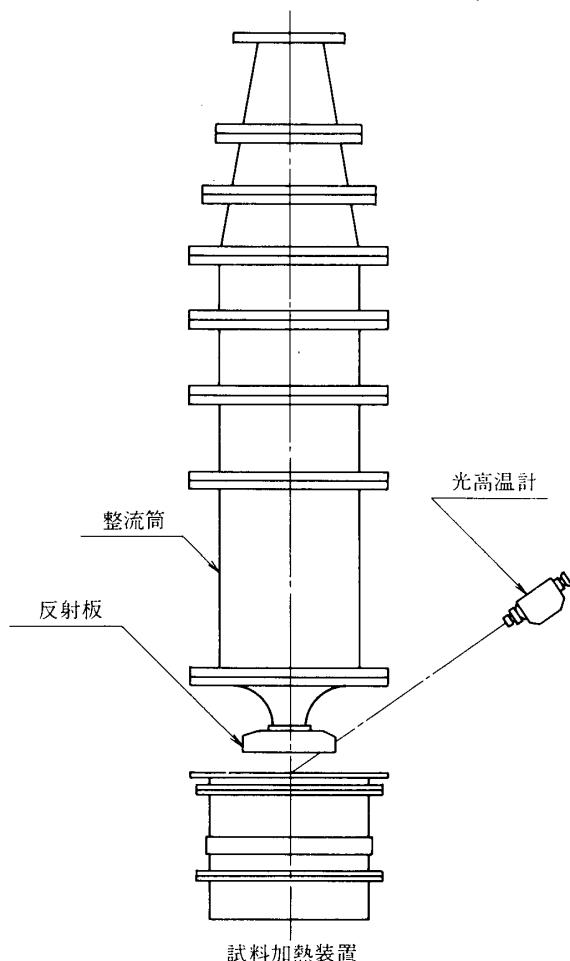
燃焼実験を行なうための主要な装置の配置を図1に示す。可変湿度空気流供給装置から送られてくる水蒸気を含んだ空気は、整流筒で整流されノズルから大気中に噴出する。この噴流は試料加熱装置に衝突してよどみ流れをつくり、試料はこのよどみ領域におかれて燃焼する。この様子を模式的に図2に示す。なおノズル下方には、試料加熱装置上部からふく射されるふく射線を反射してふく射熱損失を軽減するための反射板がとりつけられている(図1)。

### 2.2 可変湿度空気流供給装置

この装置は露点が 253 ~ 320 K の範囲(これは全圧を 0.101 MPa とすると水蒸気モル分率で 0.001 ~ 0.1 の範囲にあたる)で制御された空気を、最大質量流量 0.17 kg/s まで連続して供給しうる。空気温度も、室温 ~ 345 K の範囲で制御できる[6]。

### 2.3 整流筒とノズル

乱れが少なく、速度分布が一様な空気噴流を得るために整流筒とノズルを用いた。図3にその形状を示す。拡散部の半開き角は 9.8 度、拡散部面積拡き比は 5.4 であり、ノズルは四分円形で収縮比は 21.4 である。拡散部に 50 メッシュの金網 2 枚、直管部に 100 メッシュの全網 4 枚を備えている。空気流中に含まれる水蒸気が内壁で結露することを防ぐため、ノズル部を除く外部を可撓ニクロム線で巻いて保温するようにしてある。



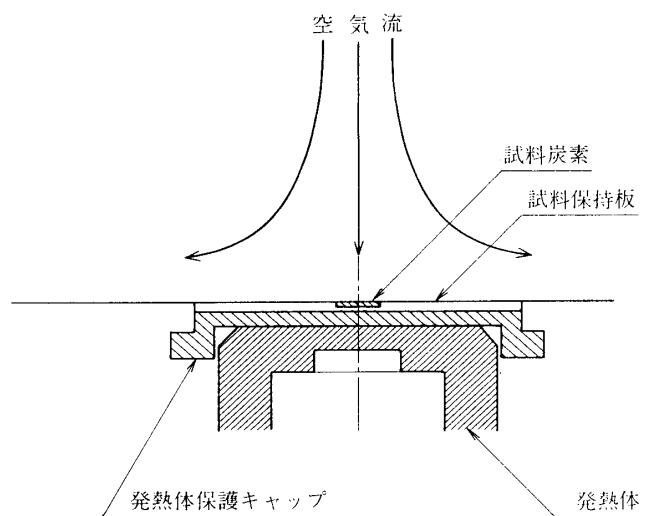
第1図 主要装置の配置

#### 2.4 試料加熱装置

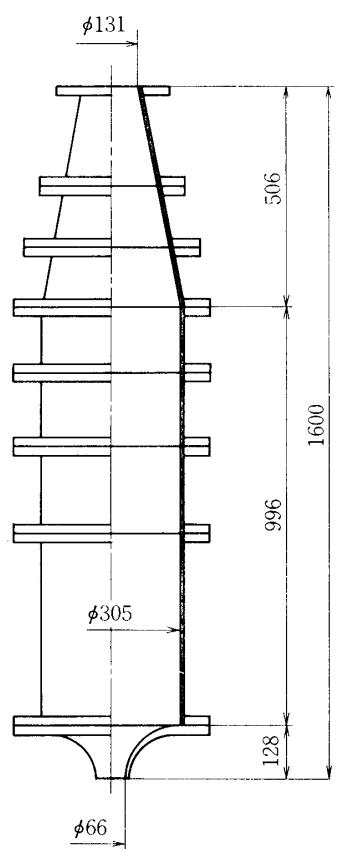
装置の主要部を図4に示す。炭素製発熱体が交流電流によってジュール加熱され、試料炭素はこの高温となった発熱体からの熱伝導で加熱される。発熱体、したがって試料炭素、の温度は発熱体へ流す電流をSCRで変化させることにより制御する。発熱体への印加電圧は12V、最大電流は1625A（最大出力19.5KW）である。試料に空気流を流さない場合の、試料の最高温度は約1800Kである。装置内部において、発熱体はすぐ外側を4個の炭素製保温筒、その外側を5個のアルミナ製保温筒で取りまかれている。また、発熱体が酸化されて損耗することを防ぐため、装置内部に窒素ガスを流す。なお、完全なよどみ流れをつくるためにノズル直徑にくらべて十分大きな整流板が装置の上面にそって取りつけられている。

#### 2.5 試料炭素

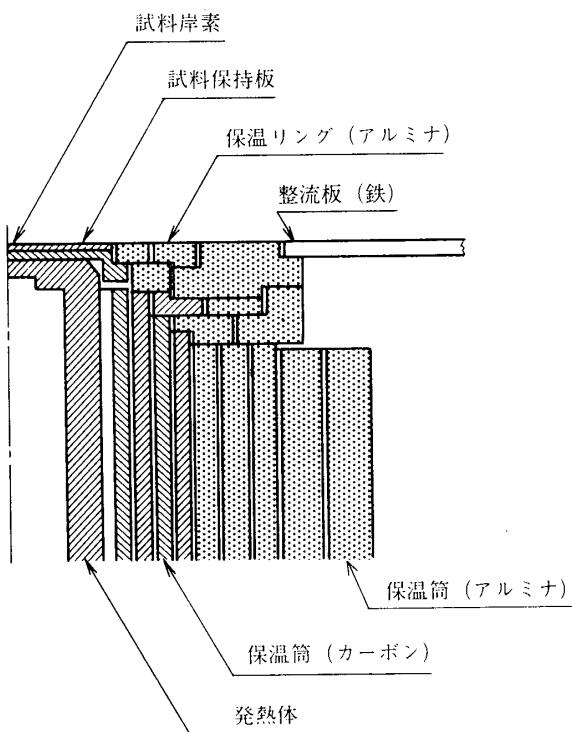
試料の形状は直径10mm、厚さ1mmの円板である。試料素材炭素の真比重は2.15、み



第2図 燃焼が行なわれる流れ場



第3図 整流筒



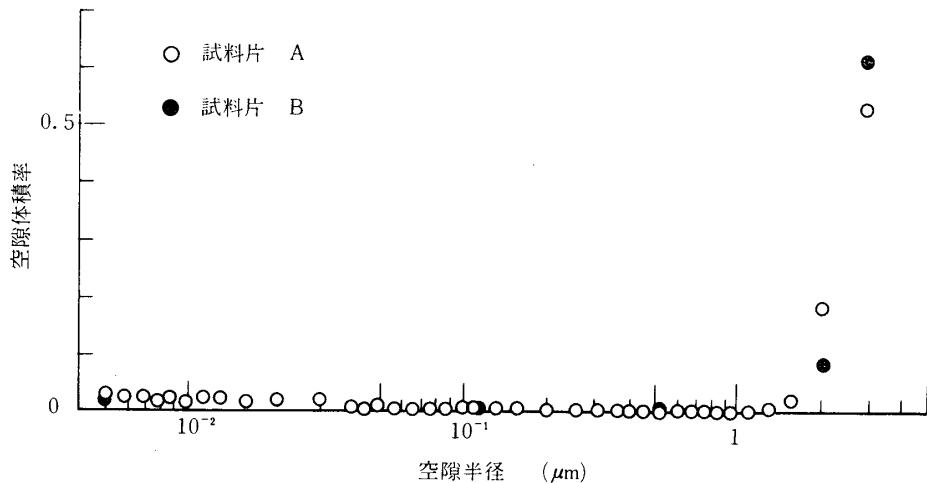
第4図 試料加熱装置の主要部分

かけ比重は 1.72 である（気孔率 20 %）。素材炭素についてある半径をもつ空隙の体積が全空隙体積のうちどんな割合をもつかが、図 5 に示されている（水銀圧入法 [7] による累積空隙体積分布より計算した）。この結果によるとほとんどの空隙体積は 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  程度の半径をもつ空隙によって占められていることがわかる。X 線回折試験によると試料炭素はグラファイト化されている。固体不純物として Mg, Si, Ca, Ti, B を含んでいる。（固体不純物含有率 0.11 % である）。

### 3. 燃焼実験方法

所定の水蒸気濃度および流量をもつ空気を、前もって、ノズルから噴出させておく。燃焼実験を行なうときはまず、試料保持板を所定の温度に加熱する。試料を試料保持板の中央の穴におくと（図 2 参照）、試料の熱容量は小さく熱伝導率は高いから、すぐ（数秒以内）加熱されて一定の温度になる。試料が一定の温度になったのち、燃焼中はその表面温度を一定に保つつ所定の時間燃焼させる。所定の時間が経過したのち試料保持板を（その中央に試料があるまま）取り外し、冷却盤の上におく。試料保持板はすみやかに（数秒以内）冷却され、その中央にある試料もまた冷却される。燃焼前の試料の質量と燃焼後の質量の差を燃焼量とする。

試料の表面温度は自動光高温計（千野、Pyro Scope IR-P）で測定した。空気流の露点を、整流筒入口直前で電気式露点計（Panametrics Model 700）で測定して空気流中の水蒸気濃度を算出した。試料の質量は直示天秤（島津、LIBROR L-200, 精度 0.1 mg）で秤



第5図 空隙半径と空隙体積率の関係

量した。

#### 4. 実験結果と検討

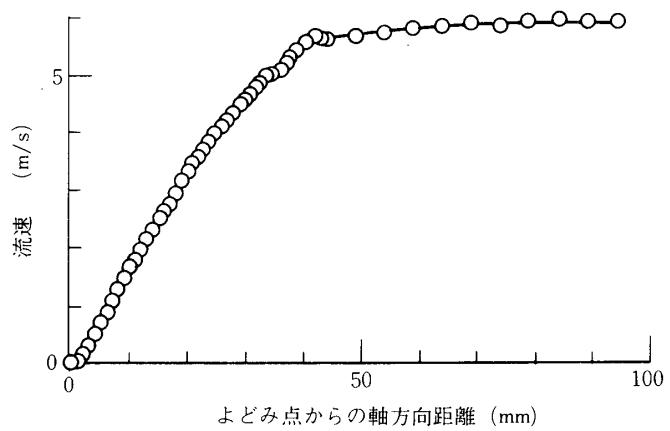
##### 4.1 噴流の平均流速とよどみ流れの速度勾配の関係を求める実験

軸対称のポテンシャル流れのよどみ点近傍の速度分布は、 $U = ar$ ,  $V = -2az$  で表わされる。ここで $r$ と $z$ は、それぞれ、よどみ点からの半径方向および軸方向距離、 $U$ は半径方向速度成分、 $V$ は軸方向速度成分である。したがって一つの定数 $a$ （ここでこれを速度勾配とよぶ）で一義的にこの流れ場は指定される。空気噴流の平均流速がある値をもつ場合によどみ点近傍で流速分布を測定すれば、その平均流速に対する速度勾配の値がわかる。ここでは、試料加熱装置を作動させない（いわゆる cold flow の状態で）よどみ点から垂直方向に $V$ の分布を熱線風速計で測定することにより速度勾配を決定した。測定結果の一例を図6に示す（縦軸は $V$ 、横軸は $-z$ に対応する）。よどみ点からの距離が 20 mm ぐらいまでは $V$ が $z$ に対して直線的に増加し、よどみ流れが形成されていることがわかる（この直線部分の勾配が $2a$ である）。11通りの、噴流の平均流速の場合につきこのような測定を行なって、平均流速と速度勾配の関係を調べた（図7）。この結果から速度勾配は、噴流の平均流速の 1.1 乗に比例することがわかった。噴流が固体面に衝突してよどみ流れをつくる場合、その噴流の速度と速度勾配の関係は、その流れ場の配置に影響されるから、ここで得られた関係は一般的の場合にあてはまるものではない。

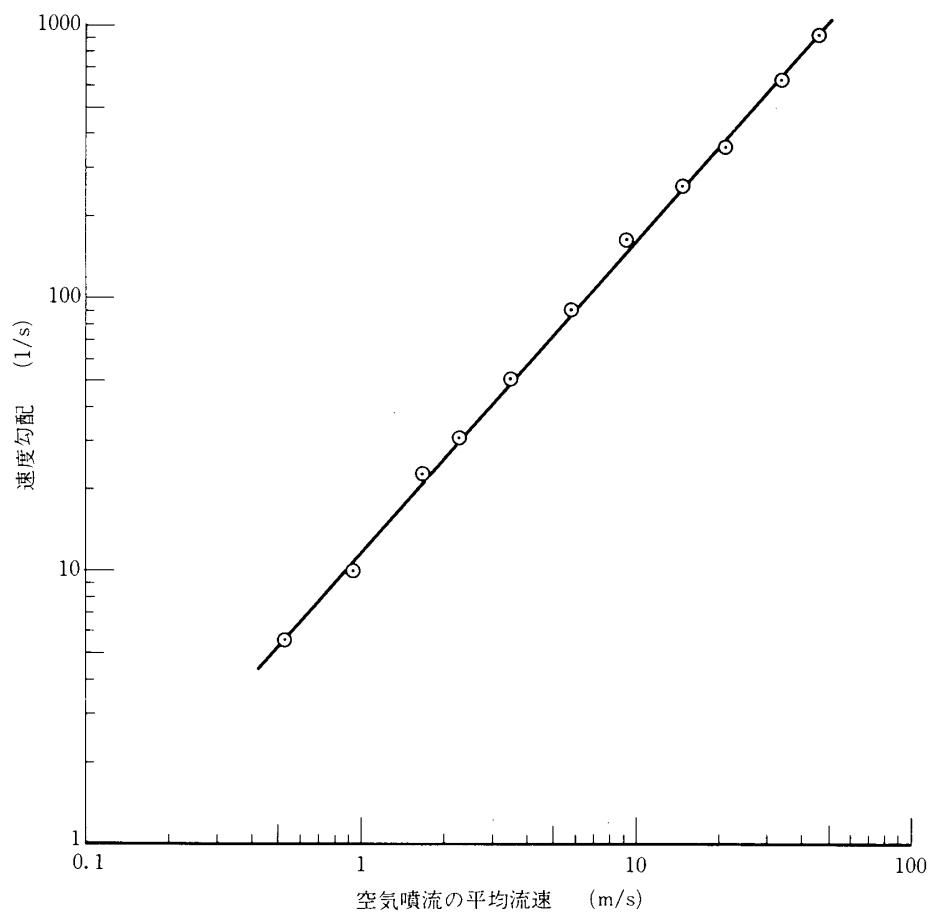
##### 4.2 燃焼実験

###### 4.2.1 燃焼時間と燃焼量の関係

燃焼時間と燃焼量の関係に及ぼす水蒸気濃度の影響をまず調べた。一般に固体炭素の化学



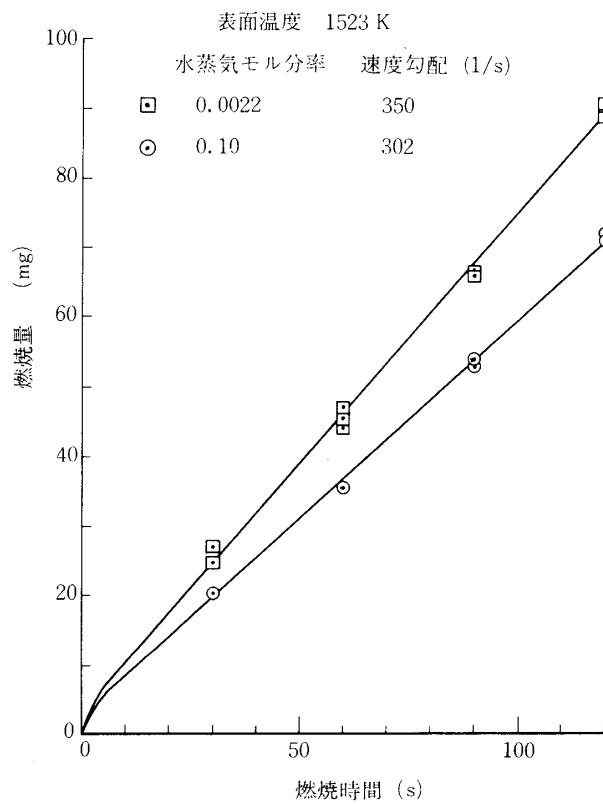
第6図 よどみ点からの軸方向距離と軸方向流速の関係  
(ノズル出口での空気の平均流速 5.83 m/s)



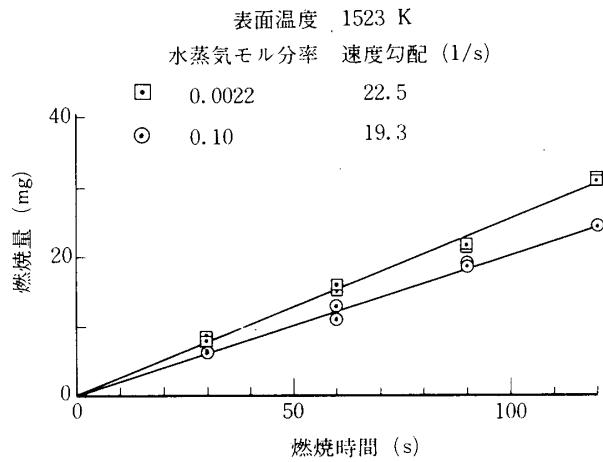
第7図 空気噴流の平均流速と速度勾配の関係

的および物理的性質は、その炭素の燃焼の経過について変化する可能性がある。したがって燃焼時間と燃焼量の関係は、固体炭素の燃焼について研究するときは、まず調べなければならない問題である。空気あるいは酸素中に含まれる水蒸気濃度が低い場合には、この関係は色々調べられた〔8, 9〕。そして、試料の燃焼比（burn off – 燃焼により失われた質量と燃焼前の質量の比）がある範囲内のときは（具体的な範囲は燃焼条件により異なる）燃焼量が燃焼時間に比例することが知られている。

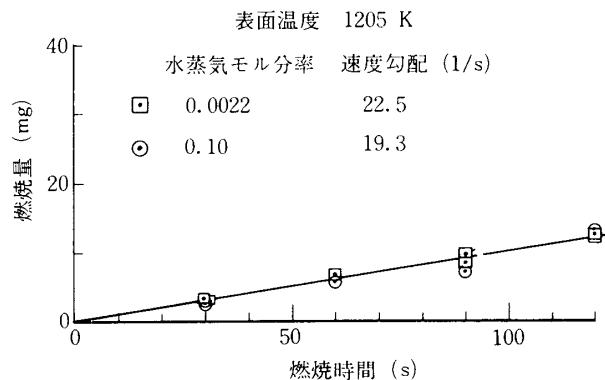
我々は試料の燃焼量が大きい場合、中位の場合、少ない場合の三つにつき、それぞれ空気流中の水蒸気濃度が低い場合と高い場合について、燃焼時間と燃焼量の関係を調べた（図8～10）。まず、空気流中の水蒸気濃度が低い場合の結果を観察すると、実験した時間範囲で燃焼量が燃焼時間に比例していることがわかる。図8ではこれらの測定点を結ぶ直線を原点の方へ延長するとその直線は原点を通らず、縦軸上にある正の値のところで横切る。しかし、原点付近での、この燃焼量一燃焼時間関係の直線性からのはずれは小さい。すなわち、ここでの実験条件下では、全燃焼時間範囲にわたって、燃焼量は燃焼時間にはほぼ比例するといえる。次に空気流中の水蒸気濃度が高い場合の燃焼量と燃焼時間の関係を調べると、それは空気流



第8図 燃焼時間と燃焼量の関係(燃焼量が大きい場合)



第9図 燃焼時間と燃焼量の関係(燃焼量が中位の場合)



第10図 燃焼時間と燃焼量の関係(燃焼量が少ない場合)

中の水蒸気濃度が低い場合について上に述べたところと同じであることがわかる。すなわち、この実験条件の下では、空気流中の水蒸気濃度が高いことは、燃焼量-燃焼時間関係に影響を及ぼさない。

#### 4.2.2 燃焼率と表面温度の関係

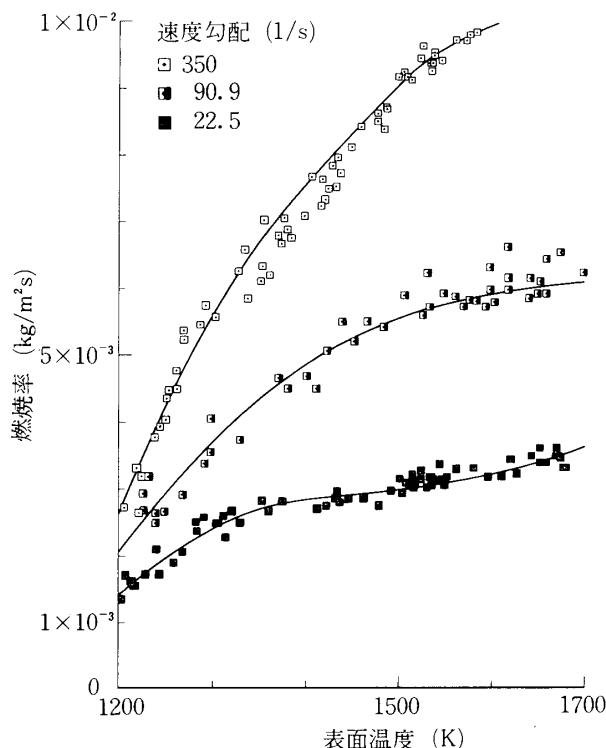
燃焼率の定義と実験範囲 前節で調べたところにより、我々の実験条件の範囲内では、燃焼量が燃焼時間にはほぼ比例する。そこで燃焼実験では試料を燃焼させる時間を120秒と固定し、燃焼率 $m$ を次式で定義することとした。

$$\dot{m} = m / t \text{ Sext}$$

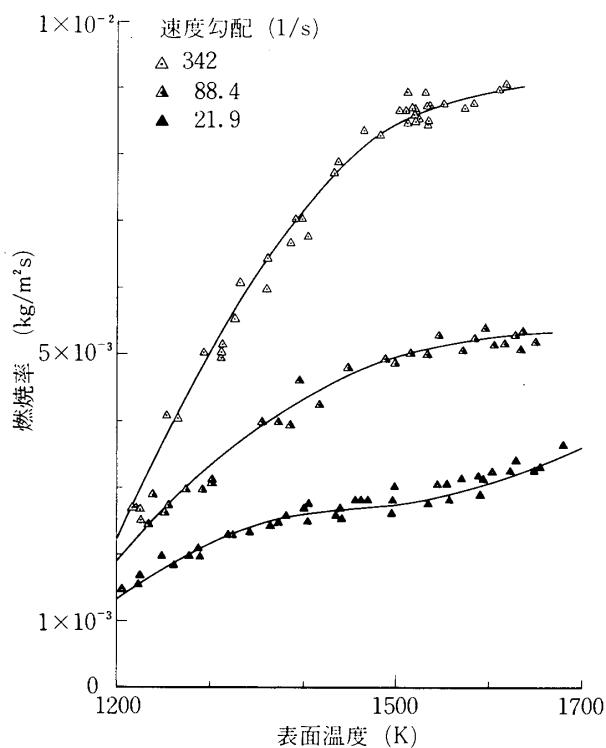
ここで  $m$  は燃焼量,  $t$  は燃焼時間 (120 秒一定),  $\text{Sext}$  は試料の空気流にさらされる部分の幾何学的面積 (すなわち直径 10 mm の円の面積,  $0.785 \text{ cm}^2$ ) である。

空気流中の水蒸気濃度が三つ (水蒸気モル分率, 0.0022, 0.017, 0.1), 空気流の速度勾配が三つ (約 340  $1/\text{s}$ , 85  $1/\text{s}$ , 22  $1/\text{s}$ ) のそれぞれの組合せにつき表面温度と燃焼率の関係を調べた。これらの結果を、空気流中の水蒸気濃度が一定で、空気流の速度勾配をパラメタとして表わしたものと図 11～13 に、速度勾配がほぼ一定で、水蒸気濃度をパラメタとして表わしたものと図 14～16 に示す。

燃焼率の変化の全体的な様子 空気流中の水蒸気濃度が低い場合である図 11 をみると、速度勾配  $350 \text{ } 1/\text{s}$  と  $90.9 \text{ } 1/\text{s}$  に対しては燃焼率は表面温度が増加すると増加するが、その増加の仕方は温度が高くなると緩くなることがわかる。速度勾配  $22.5 \text{ } 1/\text{s}$  に対しては、表面温度  $1500 \text{ K}$  くらいまではこれと同様であるが、表面温度が  $1500 \text{ K}$  をこすと、燃焼率の温度の増加に対する増加率が、わずかではあるが再び増加する傾向がみられる。速度勾配の影響については、速度勾配が大きいほど燃焼率は大きい。この速度勾配の差による燃焼率の差 (各曲線間のへだたり) は表面温度が高いほど大きい。ここで観察されるような燃



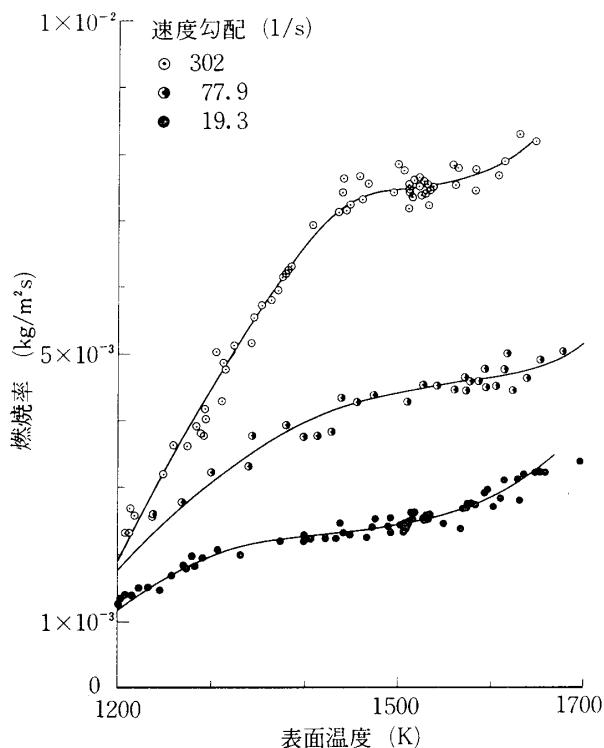
第 11 図 燃焼率と表面温度の関係(空気流中の水蒸気モル分率 0.0022)



第12図 燃焼率と表面温度の関係(空気流中の水蒸気  
モル分率 0.017)

焼率と表面温度の関係は、以前我々が加湿されていない空気流を用いて行なった実験 [10]において観察された関係と同様である。空気流中の水蒸気濃度がより高い場合の図12をみると、燃焼率と表面温度の関係および燃焼率の速度勾配に対する依存性は図11においてみられる関係とほぼ同じであるが燃焼量は全体的に低くなっていることがわかる。さらに水蒸気濃度が高くなると(図13)、全体としてさらに燃焼率が下るほか、表面温度 1550 Kあたりで表面温度の増加にともなう燃焼率の増加の仕方が再び大きくなるという特徴があらわれる。

燃焼率に及ぼす水蒸気濃度の影響 次に図14～16により、本研究の主題である空気流中の水蒸気濃度が燃焼率に及ぼす影響について調べる。これら三つの図をみると、全てにつき、空気流中の水蒸気濃度が高いほど、ある温度における固体炭素の燃焼率は低いことが観察される(但し低い速度勾配の下での燃焼で(図16)表面温度 1700 K近傍では空気流中の水蒸気濃度が高い方が燃焼率が大きいという現象がみられる)。これら三つのグラフにのせられている燃焼率について、その空気流の速度勾配は少しずつ違っている。先に調べたように、空気流の速度勾配が異なると、他の条件は同じでも、燃焼率は異なるのであるが、この各グラフに示されている燃焼実験については、その速度勾配の違いは小さいので、その違いが燃焼率に及ぼす影響は少ない。よって、この実験条件下では、一般に空気流中の水蒸気

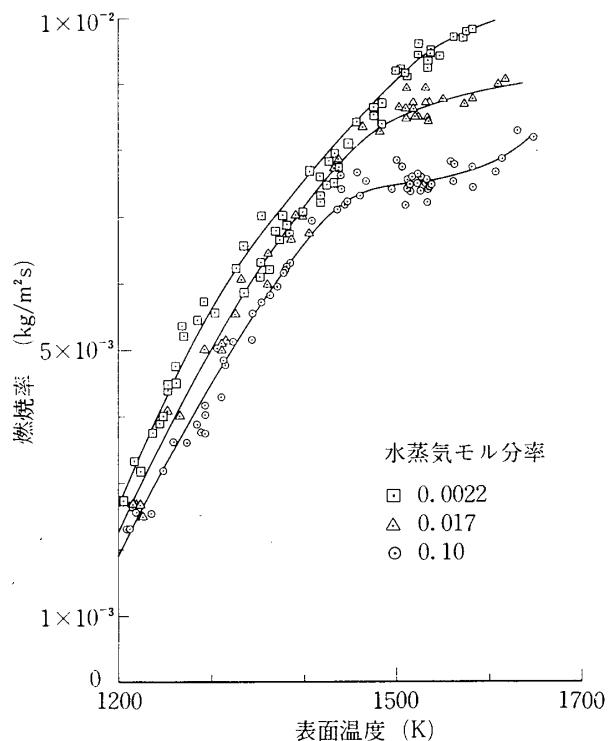


第13図 燃焼率と表面温度の関係(空気流中の水蒸気  
モル分率 0.1)

濃度が高くなると固体炭素の燃焼率は低くなる、と結論しうる。

燃焼支配因子 燃焼率に及ぼす空気流中の水蒸気濃度の影響をより詳しく検討する。固体の燃焼率について議論するときは、燃焼率が固体表面での不均一化学反応速度に支配されている（表面化学反応支配）か、気体反応物の固体表面への拡散率に支配されている（拡散支配）かを、まず明らかにする必要がある。一般に燃焼率が表面化学反応支配であることは、燃焼率の表面温度に対する依存性がきわめて大きく、流体力学的パラメタに対する依存性が小さいことによって特徴づけられる。燃焼率が拡散支配であるときは、逆に、燃焼率の表面温度に対する依存性が小さく、流体力学的パラメタに対する依存性が大きくかつ規則的である[11]。

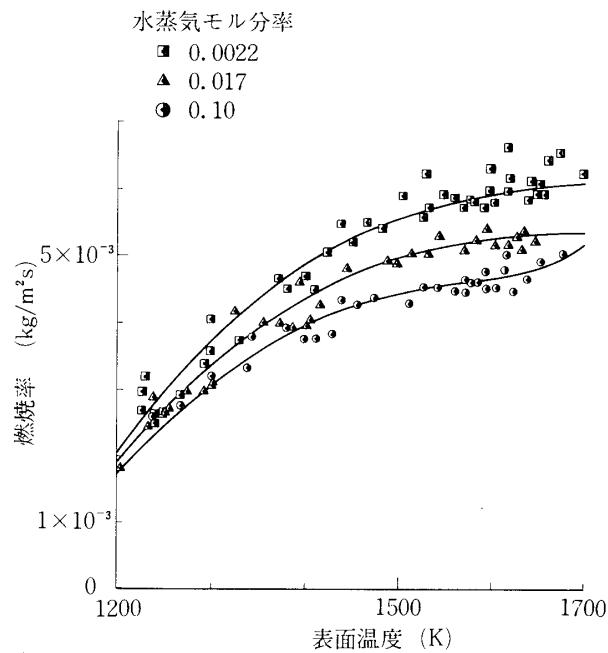
この規準に則って我々の実験結果を調べる。まず燃焼率の表面温度に対する依存性であるが、これは燃焼率が表面化学反応に支配される場合と比較すると非常に小さいことがわかる。図11～13、あるいは図14～16においては、ことに表面温度が低い領域では、燃焼率は表面温度に大きく依存しているようにみえる。しかし、燃焼率が表面化学反応率に支配されるときは、燃焼率は表面温度の上昇にともなって指数関数的に増大するのであって、図11～16でみられるような燃焼率の表面温度上昇にともなう上昇の仕方は、表面反応率支配の



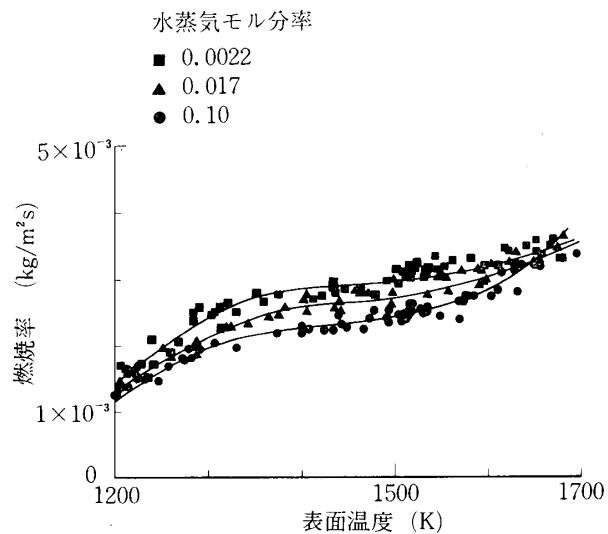
第14図 燃焼率と表面温度の関係(速度勾配 302 ~ 350 1/s)

ときと比較すると遙かに小さい。次に燃焼率の流体力学的パラメタ（この実験では唯一の流体力学的パラメタは速度勾配  $a$  である）に対する依存性を調べるため、試料表面温度をパラメタとして、燃焼率を空気流の速度勾配の関数としてプロットすると、図17のようになる。このグラフをみると、全ての水蒸気濃度の場合につき、燃焼率は速度勾配に依存することがわかる。そして、その依存性、すなわち燃焼率と速度勾配の関係のかたむき、は表面温度の上昇につれて大きくなるが表面温度が 1500 K を越すと、このかたむきは一定になる。（図にひかれた直線のかたむきはいずれも 0.41 であって、表面温度 1500 K 以上では、 $\dot{m} \propto a^{0.41}$  であることを示している。）このように燃焼率が速度勾配に依存していることは、燃焼率が気体反応物の固体表面への拡散率に影響されていることを示している。かつ、もし燃焼率が拡散率のみに支配されているなら、燃焼率の速度勾配に対する依存性は表面温度が変化しても不变のはずだが、表面温度 1500 K に至るまでは、その依存性が変化している。よって、この実験においては表面温度 1200 ~ 1500 K では燃焼率は表面化学反応率と気体反応物の固体表面への拡散率の両方に支配されており（混合支配）、表面温度 1500 K 以上では、気体反応物の固体表面への拡散率に支配されている（拡散支配）と結論しうる。

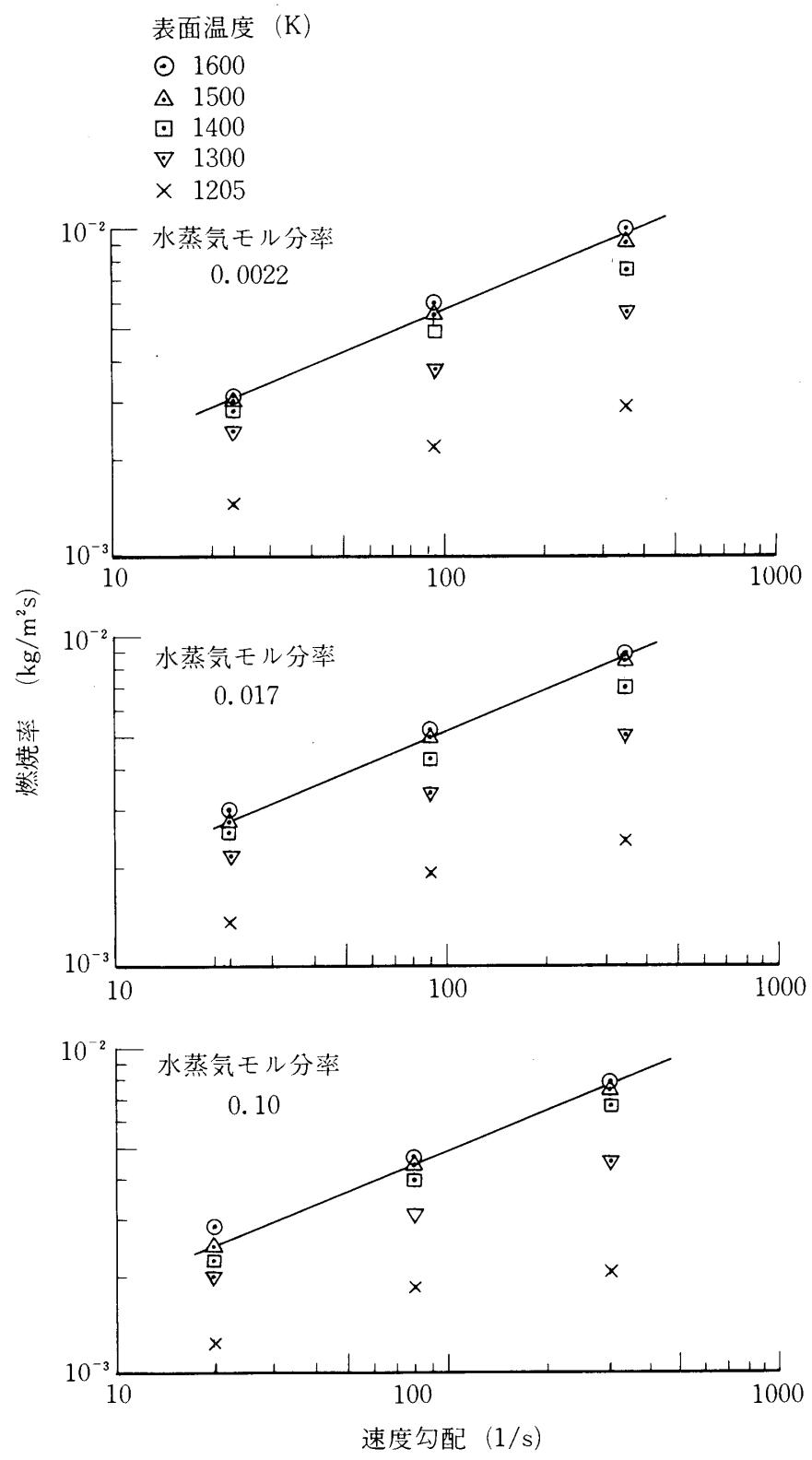
拡散支配領域での燃焼率に及ぼす水蒸気濃度の影響      混合支配領域では燃焼率は色々な



第 15 図 燃焼率と表面温度の関係(速度勾配 77.9 ~ 90.9 1/s)



第 16 図 燃焼率と表面温度の関係(速度勾配 19.3 ~ 22.5 1/s)



第17図 速度勾配と燃焼率の関係

変数の複雑な関数であり、燃焼率の各変数に対する依存性は簡単にはわからない。しかし、拡散支配領域では燃焼率と各変数の間に比較的簡単な関係があるので、拡散支配領域で空気流の水蒸気濃度が燃焼率に及ぼす影響を検討することとする。

空気に水蒸気が含まれる場合、酸素と水蒸気はともに固体炭素と反応する。しかし、一般には酸素による炭素の酸化率は水蒸気による炭素の酸化率より遙かに大きい（厳密にこの両酸化率を比較した研究はみあたらないが、Walker らは 1073 K, 10 kPa で前者は後者の  $3 \times 10^4$  倍くらい大きいと推測している [12]）。したがって水蒸気を含む空気流中での固体炭素の燃焼率についての研究では、その水蒸気が酸素による炭素の酸化率にどの程度影響を及ぼすか調べることが第一段階となる。

拡散支配領域では、固体炭素の酸化率は気体反応物の濃度と拡散係数にそれぞれ比例し、気体反応物の拡散に関する境膜厚さに逆比例する [12]。よって、酸素を気体反応物としたときの炭素の酸化率（すなわち燃焼率）は

$$\dot{m} = k_s D_{O_2} C x_{O_2} / \delta$$

で表わされる。ここで  $D_{O_2}$  は酸素の拡散係数、 $C$  は全モル濃度、 $x_{O_2}$  は酸素のモル分率、 $\delta$  は酸素の拡散に関する境膜の厚さであり、 $k_s$  は酸素の単位拡散量あたりどれだけの質量の炭素が燃焼するかを表わす係数である。

この  $k_s$  が空気中の水蒸気濃度の変化に対して、どう変化するか調べれば、水蒸気が炭素の酸素による酸化率を抑制するか、あるいはほとんど影響を及ぼさずに近似的には不活性気体とみなしうるかがわかる。そこで燃焼が拡散支配である 1500 K で、この  $k_s$  の水蒸気濃度の変化を調べることとする。

まず問題となるのは  $\delta$  であるが、これを、先に図 17 について調べたところにもとづいて、 $k_t$  を定数として

$$\delta = k_t a^{-0.41}$$

と仮定する。すると

$$\dot{m} = \frac{k_s D_{O_2} C x_{O_2}}{k_t a^{-0.41}}$$

となるから  $\dot{m} / D_{O_2} C x_{O_2} a^{0.41}$  は  $k_s / k_t$  を表わすことになる。 $k_t$  の値はわからないが、定数であるので、この  $k_s / k_t$  の変化を調べれば  $k_s$  の変化がわかる。よって、

$\dot{m} / D_{O_2} C x_{O_2} a^{0.41}$  の、空気流中の水蒸気濃度の変化にともなう変化を調べることにする。

各変数に対する値の与え方であるが、まず全モル濃度  $C$  は流れ場が、定温かつ定圧であるので、空気流中の水蒸気濃度が変化しても不变である。ここでは圧力 0.101 MPa, 温度 1500 K として  $8.12 \text{ mol/m}^3$  という値を与える。酸素モル分率  $x_{O_2}$  は、空気流中の水蒸気濃度を測定してあるから、計算することができる。酸素の拡散係数  $D_{O_2}$  については実測データがない。そこで酸素-窒素系の拡散係数  $D_{O_2-N_2}$  は

$$D_{O_2-N_2} = 1.13 \times 10^{-5} T^{1.724} \text{ cm}^2/\text{s},$$

で酸素-水蒸気系の拡散係数  $D_{O_2-H_2O}$  は

$$D_{O_2-H_2O} = 2.78 \times 10^{-5} T^{1.632} \text{ cm}^2/\text{s}$$

で与えられるものとし [13]、これを用いて窒素水蒸気混合気中の酸素の拡散係数

$D_{O_2-\text{MIXTURE}}$  を

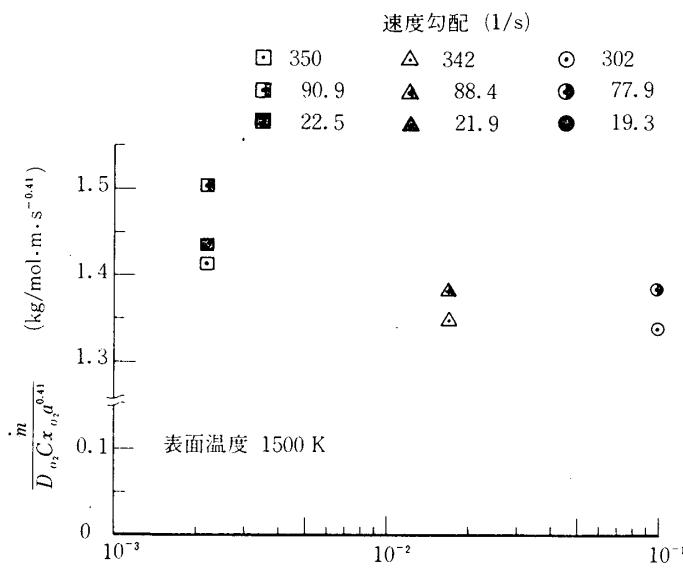
$$D_{O_2-\text{MIXTURE}} = \frac{1 - x_{O_2}}{\frac{x_{H_2O}}{D_{O_2-H_2O}} + \frac{x_{N_2}}{D_{O_2-N_2}}}$$

(ここで  $x_{H_2O}$ ,  $x_{N_2}$  は、それぞれ、水蒸気と窒素のモル分率である) という式で計算し [14]、これをもって  $D_{O_2}$  とする。

上の値を用いて計算した  $\dot{m}/D_{O_2} C x_{O_2} a^{0.41}$  ( $= k_s / k_t$ ) の水蒸気濃度の変化に対する変化を図 18 に示す。この図から  $k_s / k_t$ 、したがって  $k_s$ 、は空気流中の水蒸気濃度の増加にともなって減少することがわかる。すなわち、空気流中に存在する水蒸気は、不活性な気体と考えることはできなくて、炭素の酸素による酸化率を抑制する傾向があることがわかる。

高水蒸気濃度で表面温度が高い場合の燃焼率

最後に、空気流中の水蒸気濃度が 0.1 で



第 18 図  $x_{H_2O}$  と  $\dot{m}/D_{O_2} C x_{O_2} a^{0.41}$  の関係

表面温度が 1550 K 以上での燃焼率について考察する (図 13). ここでは、これ以下の温度ではいったん緩やかになった燃焼率の表面温度の増加に対する増加率が、再び大きくなっている (すなわち燃焼率が急に上昇しはじめている). このために、図 16 に示される結果では、表面温度 1700 K くらいでは、空気流中の水蒸気濃度の低い場合の方が、それが高い場合より、燃焼率が大きくなっている. 空気流中の水蒸気濃度が高い場合に、1550 K あたりで燃焼率が急に上昇しはじめる理由は、現在のところわからない. これについては、より表面温度の高い場合にいたるまで実験を行なって現象を詳しく調べたのち、検討を加える予定である.

### 5. 結論

空気流中の水蒸気濃度モル分率が 0.002, 0.017, 0.1 の三つにつき、速度勾配が約 340 1/s, 85 1/s, 22 1/s の三つの条件下で、試料炭素表面温度 1000~1700 K の範囲で固体炭素の燃焼実験を行なった. 次の結論が得られた.

1. 空気流中の水蒸気濃度が高い場合でも、固体炭素の燃焼量は燃焼時間に比例する.
2. 空気流中の水蒸気濃度が高くなると、固体炭素の燃焼率は低くなる.
3. 固体炭素表面温度が 1200~1500 K では燃焼率は表面化学反応速度と気体反応物の固体表面への拡散率の両方に支配され、表面温度 1500 K 以上では気体反応物の拡散率に支配される.
4. 燃焼が拡散支配である炭素表面温度 1500 K においては、空気流中の水蒸気は炭素の酸素による酸化率を抑制する.

### 謝辞

本研究は文部省科研費一般研究 B (課題番号 246058) の補助をうけた. また、実験およびデータの整理には小林誓樹君の協力をうけた. ここに記して深甚なる感謝の意を表したい.

1980 年 12 月 15 日 原動機部

### 参考文献

- [1] Hoynant, G., Collart, F., Duval, X., and Letort, M., "Influence inhibitrice des traces de vapeur d'eau et de corps hydrogénés sur la combustion du carbon," Compt. Rend. 246, 2889~2892 (1958).
- [2] Lang, F.M., Magnier, P., and May, S., "Contribution à l'étude de l'oxydation du carbon," Carbon 1, 33~45 (1963).
- [3] Heuchamps, C., Duval X., and Letort, M., "Influence ambiguë des traces de vapeur d'eau sur la vitesse de combustion du graphite," Compt. Rend. 260, 1657~1659 (1965).
- [4] Lang, F.M. and Magnier, P., "Action of oxygen and carbon dioxide above 100 millibars on "pure" carbon," Chemistry and Physics of Carbon Vol. 3, edited by P.L. Walker, Jr. (Marcel Dekker, New York, 1968) pp. 121~209.
- [5] Brousse, E. and Bonnetain, L., "Chimie physique-Inhibition par la vapeur d'eau de

- l'oxyréactivité de graphite pur," Carbon **11**, 415-417 (1973).
- [6] 辻 廣, 松井 潔, 牧野 敦, "可変湿度空気流燃焼実験装置," 東京大学宇宙航空研究所報告 第16卷第1号(C), 587-613 (1980).
- [7] 横川親雄, "比重, 気孔率および表面積測定," 舟坂渡編 燃料分析試験法(東京, 南江堂, 1968) pp. 126-136.
- [8] Gulbransen, E.A., Andrew, K.F., and Brassart, F.A., "Ablation of graphite in oxygen and air at 1000-1400°C under flow conditions," Carbon **1**, 413-424 (1964).
- [9] Levy, M. and Wong, P., "The oxidation of pyrolytic graphite at temperatures of 1400°-1800°F and at air velocities of 25-100 cm/sec," J. Electrochem. Soc. **111**, 1088-1091 (1964).
- [10] Matsui, K., Koyama, A., and Uehara, K., "Fulid-mechanical effects on the combustion rate of solid carbon," Combust. Flame **25**, 57-66 (1975).
- [11] Acharya, T.R. and Olander, D.R., "The rate of oxidation of the basal and prismatic surfaces of pyrolytic graphite in the transition regime between chemical and diffusional control," Carbon **11**, 7-18 (1973).
- [12] Walker, P.L., Jr., Rusinko, F., Jr., and Austin, L.G., "Gas reactions of carbon," Advan. Catalysis **11**, 133-221 (1959).
- [13] Marrero, T.R. and Mason, E.A., "Gaseous diffusion coefficients," J. Phys. Chem. Ref. Data **1**, 3-118 (1972).
- [14] Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena* (John Wiley & Sons, New York, 1960) p. 571.