

(002) の最強回折環のほか(100), (044), (110) が認められる。さらに中心部にはセメントイト (103), (210), (330) の比較的強い特徴回折環が認められた。中間帯部の回折像は外縁部のものと同様であり、ともに過炭化鉄と考えられる $d = 2.705, 1.82, 1.36, 1.125 \text{ \AA}$ の特徴回折環が認められる。しかし外縁部のものの強度は弱い。

これらのことから上記沈積炭素はセメントイトまたは過炭化鉄と共存し、X線回折結果と一致する結果を示す。

5. 結 言

高炉内張耐火物中の実際の沈積炭素について、その形態や性質を調べた結果、次のことがわかった。

- 1) 実際の沈積炭素についても糸状のものがみられ、かつ炭化鉄と共存していた。
- 2) その糸状炭素の先端には、鉄炭化物と考えられる密部が認められた。これが糸状の伸長に触媒的役割を演じているごとく考えられる。
- 3) 実際の沈積炭素の結晶子の大きさを求めた結果は実験的に析出せしめた炭素の結晶子よりも小さかった。

文 献

- 1) T. F. BERRY, et al.: J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956) 9, p. 308
- 2) W. R. DAVIS, et al.: Trans. Brit. Ceram. Soc., 56 (1957) 2, p. 67
- 3) 林: 窯協, 71 (1963) 1, p. C7
- 4) 例えば Gerd KAHLHÖFER, et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965) 4, p. 189
- 5) P. SCHERRER: Göttinger Nachrichten, 2(1918), p. 98
- 6) R. E. FRANKLIN: Acta Cryst., 3 (1950), p. 107
- 7) L. J. E. HOFER, et al.: J. Am. Ceram. Soc., 71 (1949), p. 189
- 8) K. H. JACK: Proc. Roy. Soc., A 195 (1948), p. 56
- 9) 桶谷: 鉄と鋼, 42 (1956) 8, p. 675

石灰石の熱分解速度の解析法*

八幡製鉄, 東京研究所 原 行 明
The Analysis for the Rate of the Thermal
Decomposition of Limestone

Yukiaki HARA

1. 緒 言

塊状の石灰石を常圧下の分解温度である 900°C 以上で焼成する場合の分解速度は分解熱を供給するための伝熱律速として扱えるようである¹⁾²⁾。一部分解反応の抵抗が入ることもあるが、その程度は小さく、石灰石の結晶粒度が小さいと完全な伝熱律速になるといえる³⁾。分解反応の進行は外表面から球殻状に進むことが明らかにされているから、伝熱律速と考えた場合の分解速度式は容易に求まる。しかしこのとき、石灰石表面の伝熱係数と粒内焼成層の熱伝導度に適切な値を得ることはむずか

しい問題である。そこで、重量減少や発生 CO_2 ガス量の測定による分解実験から逆に伝熱係数 h , 熱伝導度 k を求める方法について考察した。

2. 伝熱律速の式と実験値の解析法

石灰石を球状とし、半径を r_0 , 反応面半径を r_i , 焼成雰囲気温度を t_F , 石灰石表面温度を t_0 , 反応面の温度を t_i として、焼成による大きさの収縮は無視できるとすると伝熱速度 q は次のように表わされる。

表面伝熱過程について

$$q = 4\pi r_0^2 h (t_F - t_0) \dots\dots\dots (1)$$

粒内焼成層 (CaO層) の熱伝導過程について、疑似定常状態を仮定して

$$q = 4\pi r_0 r_i k \frac{t_0 - t_i}{r_0 - r_i} \dots\dots\dots (2)$$

となる。上の定常状態の仮定は反応熱 ΔH と CaO の比熱 C_p の比が十分に大きければ採用できるものである⁴⁾⁵⁾。

(1), (2)式から t_0 を消去すると次式が得られる。

$$q = \frac{4\pi r_0^2 (t_F - t_i)}{\{1/h + (r_0/r_i)(r_0 - r_i)/k\}} \dots\dots\dots (3)$$

一方伝熱量 q は反応面半径の減少速度に次式で換算できる。

$$q = -4\pi r_i^2 \cdot \Delta H \rho (dr_i/d\theta) \dots\dots\dots (4)$$

ΔH : 重量当りの反応熱, ρ : 石灰石の密度, θ : 時間, 界面温度 t_i は伝熱律速とすると, 分解温度 t_d に等しく, 一定であるから, (3), (4)式を等置して積分することができて次式になる。

$$\theta = \frac{r_0 \Delta H \rho}{t_F - t_d} \left[\frac{r_0}{2k} \left\{ 1 - (1 - X)^{2/3} \right\} - \frac{r_0}{3k} X + \frac{1}{3h} X \right] \dots\dots\dots (5)$$

ただし X は容積分解率で, $X = 1 - (r_i/r_0)^3$ である。分解終了 $\text{hr } \theta_d$ は(5)式で $X = 1.0$ として次式になる。

$$\theta_d = \frac{r_0 \Delta H \rho}{t_F - t_d} \left\{ \frac{r_0}{6k} + \frac{1}{3h} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

ここで(5)式を(6)式で除して、無次元化した分解時間, $\tau \equiv \theta/\theta_d$ と X の関係を求めると, $\gamma \equiv 2k/h \cdot r_0$ なる係数を使つて次式になる。

$$\tau \equiv \frac{\theta}{\theta_d} = \frac{3\{1 - (1 - X)^{2/3}\} - 2X + \gamma X}{1 + \gamma} \dots\dots\dots (7)$$

γ は表面伝熱抵抗と粒内伝導抵抗との比に関係するが $\gamma = 0$ は粒内伝導律速の場合, $\gamma = \infty$ は表面伝熱律速の場合で, それぞれを τ_k, τ_h とすれば次の式で示される。

$$\tau_k = 3\{1 - (1 - X)^{2/3}\} - 2X \dots\dots\dots (8)$$

$$\tau_h = X \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 1 に τ と X の関係を図示したが, (7)式の τ 線は τ_k と τ_h 線の間にくる。 τ の相対値 Z を考えると次式のように X に関係なく, γ のみによつて決まる。

$$Z \equiv \frac{\tau_h - \tau}{\tau_h - \tau_k} = \frac{1}{1 + \gamma} \dots\dots\dots (10)$$

つぎに粒内伝導律速と考えた場合の分解終了 hr を $\theta_{d,k}$, 表面伝熱律速と考えたそれを $\theta_{d,h}$ とすると, 両抵抗を考えた分解時間 θ_d とは次式の関係になる。

$$\theta_d = \theta_{d,k} + \theta_{d,h} \dots\dots\dots (11)$$

* 第73回講演大会にて発表 講演番号39 昭和42年5月6日受付

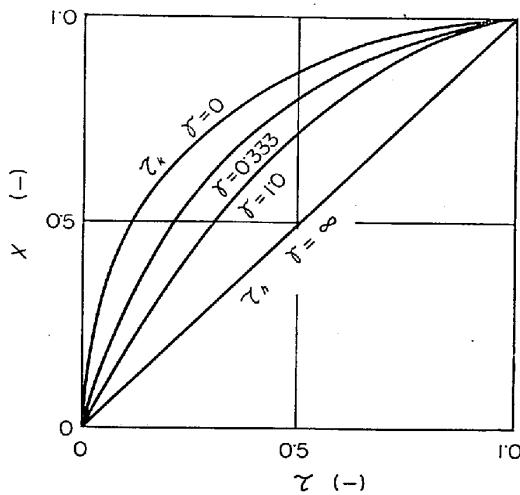


Fig. 1. Relation between the dimensionless time, τ and the decomposed fraction, X .

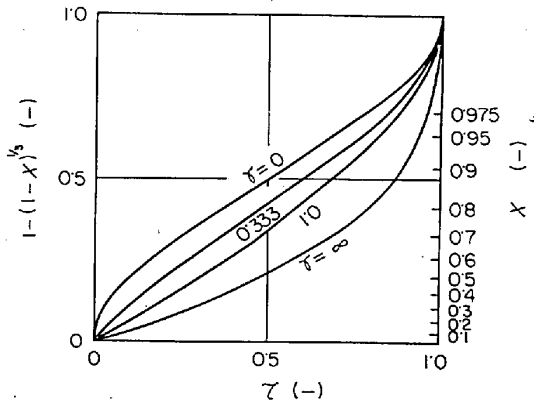


Fig. 2. Relation between the dimensionless time, τ and the linear decomposed fraction, $1 - (1 - X)^{1/3}$.

θ_d と $\theta_{d,k}$ の比を ζ とすると

$$\zeta \equiv \theta_d / \theta_{d,k} = 1 + \gamma \dots\dots\dots (12)$$

となる。ただし

$$\theta_{d,k} = r_0^2 \Delta H \rho / 6k(t_F - t_d) \dots\dots\dots (13)$$

$$\theta_{d,h} = r_0 \Delta H \rho / 3h(t_F - t_d) \dots\dots\dots (14)$$

さて、もし実験的に任意の2つの分解率に達する時間が求まるならば、(7)式から γ が計算できるから、(12)式より ζ を求め、 $\theta_{d,k}$ 、 $\theta_{d,h}$ が得られ、 k 、 h の値が算出できる。また(8)~(10)式を使つて容易に θ 対 X の関係を再計算することができる。なお多点の実験値を使用する場合には、(7)式から θ/X の値を $\{1 - (1 - X)^{1/3}\} / X$ に対してプロットすれば直線関係が得られ、その勾配と切片から容易に γ と θ_d を求めることもできる。

Fig. 2 は(7)式の関係線を線分解率 $\{1 - (1 - X)^{1/3}\}$ と τ の関係で図示したもので、反応初期の昇温による誤差を考えると γ の中間域では $X = 90\%$ 以下で直線性が得られ、実験的によく知られた形³⁾⁶⁾⁷⁾になる。これから解析精度を考えると2点の実験値を使う場合、1点は $X = 90\%$ 以上であることが望ましい。杉山ら²⁾もやや表現が異なるが(5)~(7)式と同じ式を示しており、これによつて実験結果がよく説明できるとしている。

以上に示した諸式はすべて球状の石灰石を考えた場合

のものであるが、円柱状の石灰石を考えた場合には2次元の伝熱になり、(5)~(9)式に相当する式はそれぞれ次のようになる。

$$\theta = \frac{r_0 \Delta H \rho}{t_F - t_d} \left\{ \frac{r_0}{4k} X + \frac{r_0}{4k} (1 - X) \ln(1 - X) + \frac{1}{2h} X \right\} \dots\dots\dots (5)'$$

ただし、 $X = 1 - (r_i/r_0)^2$

$$\theta_d = \frac{r_0 \Delta H \rho}{t_F - t_d} \left\{ \frac{r_0}{4k} + \frac{1}{2h} \right\} \zeta \dots\dots\dots (6)'$$

$$\tau = \frac{1}{1 + \gamma} \{ X + (1 - X) \ln(1 - X) + \gamma X \} \dots\dots\dots (7)'$$

$$\tau_k = X + (1 - X) \ln(1 - X) \dots\dots\dots (8)'$$

$$\tau_h = X \dots\dots\dots (9)'$$

γ の定義および(10)~(12)式は球状の場合と同じであり、(13)、(14)式は分母の係数6、3がそれぞれ4、2となる。

3. 計 算 例

2, 3 の解析計算の例を次に示す。

3.1 計算例 (1)

SATTERFIELD³⁾の実験値の Run 39 について計算する。ただし彼らは中心温度を測定して、分解反応の抵抗も少し認めているので平均中心温度と雰囲気温度との差を温度差として使用する。

Run No. 39 円柱状試料 $r_0 = 1.06 \text{ cm}$, $L = 6.79 \text{ cm}$,
 $\rho = 1.86 \text{ g/cm}^3$, $\Delta t = 58.3^\circ\text{C}$
 $\Delta H = 420 \text{ kcal/kg}$

彼らの報文³⁾の Fig. 3 より

$$\theta_{50} = 36.0 \text{ min}, \theta_d = 105 \text{ min}$$

$$\tau_{50} = 36.0 / 105 = 0.343$$

(θ , τ の添字は分解率%を表わす)

(7)'式より

$$\gamma = \frac{\tau_{50} - 0.1419}{0.500 - \tau_{50}} = 1.280$$

$$(10) \text{ 式より, } Z = 1 / (1 + 1.280) = 0.438$$

$$(12) \text{ 式より, } \zeta = 1 + 1.280 = 2.280$$

$$\theta_{d,k} = 105 / 2.28 = 46.1 \text{ min}$$

$$\theta_{d,h} = 105 - 46.1 = 58.9 \text{ min}$$

$$k = \frac{r_0^2 \Delta H \rho}{4\theta_{d,k} \Delta t} = \frac{(1.06 \times 10^{-2})^2 (240 \times 1.86 \times 10^3)}{(4)(46.1/60)(58.3)} = 0.490 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$$

$$h = \frac{r_0 \Delta H \rho}{2\theta_{d,h} \Delta t} = \frac{(1.06 \times 10^{-2})(240 \times 1.86 \times 10^3)}{(2)(58.9/60)(58.3)} = 72.1 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$$

NARSIMHAN¹⁾も SATTERFIELD³⁾の実験値を伝熱律速として、(6)式で θ_d を計算しているが、 $k = 0.595 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$, $k = 49.5 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ と与えている。

3.2 計算例 (2)

杉山ら²⁾の実験例、彼らの Fig. 17 より、 1000°C 焼成のデータについて、 $r_0 = 1.35 \text{ cm}$, $t_F = 1000^\circ\text{C}$, $\rho = 2.70 \text{ g/cm}^3$, $\Delta t = 100^\circ\text{C}$, $\Delta H = 420 \text{ kcal/kg}$

$$\theta_{50} = 0.384 \text{ hr } (r_0 - r_i = 0.278 \text{ cm})$$

$$\theta_{99.9} = 1.150 \text{ hr } (r_0 - r_i = 1.20 \text{ cm})$$

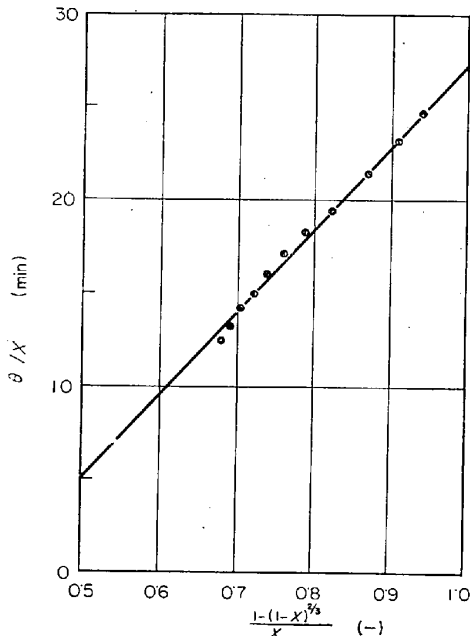
$$(7) \text{ 式を使つて, } \gamma = 1.281, \theta_d = 1.17 \text{ hr}$$

$$(12) \text{ 式を使つて, } \zeta = 2.281, \theta_{d,k} = 0.513 \text{ hr}$$

$$(11) \text{ 式を使つて, } \theta_{d,h} = 0.657$$

Table 1. Comparison of experimental and recalculated values.

X (-)	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	1.00
$\theta_{ob.}$ (min)	1.25	2.75	4.25	6.00	8.00	10.25	12.75	15.50	19.25	22.00	23.50	
$\theta_{cal.}$ (min)	1.34	2.79	4.36	6.05	8.00	10.15	12.60	15.60	19.40	22.00	23.70	27.00

Fig. 3. Plot of θ/X against $\{1 - (1 - X)^{2/3}\}/X$ for the calculating example (3).

$$k = \frac{r_0^2 \Delta H \rho}{6\theta_{d.k} \Delta t} = 0.686 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$$

$$h = \frac{r_0 \Delta H \rho}{3\theta_{d.h} \Delta t} = 79.5 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$$

$t_F = 1100^\circ\text{C}$ についても同様の計算をすると, $k = 0.672 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$, $h = 82.7 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ となる. 杉山らは $k = 1.0 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$ として計算値を図中に示しているが, 実験値とかなり大きくずれている. 上のように求めた値の方がより適正值と考えられる.

3.3 計算例 (3)

筆者も大分県津久見産の石灰石を球状に削り出して, 熱天秤により偵察的に実験してみた. 実験条件, $r_0 = 0.684 \text{ cm}$, $\rho = 2.71 \text{ g/cm}^3$, $t_F = 1000^\circ\text{C}$, $\Delta t = 100^\circ\text{C}$, $\Delta H = 420 \text{ kcal/kg}$, CO_2 ガス 1 Nl/min 流通下.

重量減曲線より, $\theta_{30} = 8.0 \text{ min}$, $\theta_{95} = 22.0 \text{ min}$

(7)式より,

$$\gamma = \frac{0.6928(\theta_{30}/\theta_{95}) - 0.1101}{0.500 - 0.95(\theta_{30}/\theta_{95})} = 0.915$$

$$\zeta = 1.915, \theta_d = 27.0 \text{ min}, \theta_{d.k} = 14.1 \text{ min},$$

$$\theta_{d.h} = 12.9 \text{ min}$$

これより $k = 0.386 \text{ kcal/m hr } ^\circ\text{C}$, $h = 123 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$, $Z = 1/1 + \gamma = 1/1.915$

k と h の絶対値は先の計算例とはやや異なっているがこれについてはさらに実験的に検討を要する. 上の Z を使って再計算した θ と X の関係を実験値と比較して, Table 1 に示した. 両者はほとんど一致している.

この実験例について, θ/X 対 $\{1 - (1 - X)^{2/3}\}/X$ をプ

ロットした結果を Fig. 3 に示した. 反応初期の値にややずれが認められるもよい直線性を示しており, 多点を使う図上解析法でも同じ結果が得られる. 粒内熱伝導を疑似定常としたための誤差は数%以下であり²⁾⁵⁾ 1100°C 以下の焼成では焼成による粒径の収縮は小さい⁸⁾. それゆえ k , h を独立に実験的に求めることのむずかしさを考えると, 以上の計算例に示したように, 分解実験から k と h とを求めるのが簡単であり, 分解速度を正確に表わし得るといえる.

4. 結 言

石灰石の熱分解を伝熱律速とした場合における分解速度式は簡単に求まるが, これに使用すべき表面伝熱係数と粒内熱伝導率を分解実験のデータから求める解析方法を考案した. これを 2, 3 の実験値に適用したところ良好な結果を得た.

文 献

- 1) G. NARSIMHAN: Chem. Eng. Sci., 16 (1961), p. 7
- 2) 杉山, 長坂, 福原, 宮崎: 化学工学, 25 (1961), p. 265
- 3) C. N. SATTERFIELD and F. FEAKES: A.I.Ch.E. J., 5 (1959), p. 115
- 4) F. BOOTH: Trans. Faraday Soc., 44 (1948), p. 796
- 5) K. B. BISHOFF: Chem. Eng. Sci., 18 (1963), p. 711
- 6) 田川, 須藤: 工化誌, 62 (1959), p. 970; 電気化学, 26 (1958), p. 458
- 7) 橋本: 工化誌, 64 (1961), p. 1162
- 8) 田川, 須藤: 工化誌, 61 (1958), p. 949

還元せる酸化鉄および鉄鉱石の再酸化について*

名古屋大学工学部 工博 井上道雄

名古屋大学大学院 井口義章

On the Re-oxidation of the Reduced Iron Oxide and Iron Ores

Dr. Michio INOUE and Yoshiaki IGUCHI

1. 緒 言

鉄鉱石を低温度で還元したさい生ずる海綿鉄はいちじるしく活性であり, これを常温において空気に接触させる発熱酸化することはよく知られているところである¹⁾. しかしこの再酸化の程度を定量的に実験した例は少ない. そこで著者らは種々の鉄鉱石の物理化学的特性を研究する一環として, 鉄鉱石の還元・再酸化の挙動を追求した. また, いつたん還元された鉄を還元温度より

* 第73回講演大会にて発表 講演番号43 昭和42年5月10日受付