

(39) 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

石灰石の熱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と言われている^{1,2)}。しかしこの場合の表面伝熱係数と粒内熱伝導度の数値に適切な値を得ることは難かしい問題である。そこで筆者は分解実験のデータから上の二つの係数を求め解析方法を考えてみた。

反応熱 ΔH が分解物 (CaO) の比熱 C_p に比較して十分に大きいことから、粒内の熱伝導過程によって微小時間内の定常状態を仮定して分解速度の積分形を求めると、次式になる。

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

θ : 分解時間, X : 分解率, r_0 : 粒子半径, t_F, t_d : 雰囲気温度、分解温度。

ρ : 密度, k : 粒内熱伝導度, h : 表面伝熱係数。

分解終了時間 θ_d は (1) 式で $X=1.0$ とすると、次のようになる。

$$\theta_d = \frac{r_0 \Delta H \rho}{t_F - t_d} \left\{ \frac{r_0}{6k} + \frac{1}{3h} \right\} \quad (2)$$

θ を θ_d で除いて無次元化した反応時間を考えたと、 $\gamma = 2k/r_0 h$ を使って、次式になる。

$$\tau = \frac{\theta}{\theta_d} = \frac{3 \left\{ 1 - (1-X)^{2/3} \right\} - 2X + \gamma X}{1 + \gamma} \quad (3)$$

(3) 式を図示すると第 1 図のようになる。その形は γ によって一義的に定まり、 τ の相対値は X に依存なく

$$\gamma = \frac{\tau_h - \tau}{\tau_h - \tau_k} = \frac{1}{1 + \delta} \quad (4)$$

よって粒内伝熱律速としたときの分解終了時間を $\theta_{d,k}$ 、表面伝熱律速としたときのそれを $\theta_{d,h}$ とすると、次の関係式が成立する。

$$\theta_d = \theta_{d,k} + \theta_{d,h} \quad (5) \quad \theta_d / \theta_{d,k} = \zeta = 1 + \delta \quad (6)$$

(3) ~ (6) 式を用えば実験的に任意の二つの分解率に達する時間を知らなくてはならない。 k と h を求めたことができる。

[計算例]

杉山²⁾ の実験値より、 $r_0 = 1.35 \text{ cm}$ 、 1000°C 焼成。で $r_0 - r_i = 0.278 \text{ cm}$ ($X = 0.50$)、 1.20 cm ($X = 0.999$) に達する時間を 0.384 hr 、 1.150 hr とする。

(3) 式より、 $\theta_d = 1.17 \text{ hr}$ 、 $\delta = 1.281$ と求まった。 (6) 式より $\zeta = 2.281$ 、 $\theta_{d,k} = 0.513 \text{ hr}$ 、

(5) 式より、 $\theta_{d,h} = 0.657 \text{ hr}$ となる。 $\Delta H = 430 \text{ kcal/kg}$ 、 $\rho = 2.70 \text{ g/cm}^3$ 、 $t_F - t_d = \Delta T = 100^\circ\text{C}$

$$k = \frac{r_0^2 \Delta H \rho}{6 \theta_{d,k} \Delta T} = 0.686 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ\text{C}, \quad h = \frac{r_0 \Delta H \rho}{3 \theta_{d,h} \Delta T} = 79.5 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ\text{C}$$

杉山³⁾ の $k = 1.0 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ\text{C}$ と一致している。

1) G. Narasimhan : Chem. Eng. Sci., 16 (1961) 7, 2) 杉山³⁾ : 化学工学, 25 (1961) 265