

論 文

UDC 669.046.582.3 : 622.355.11 : 541.124.7 : 536.24

石灰石球の熱分解における熱移動と CO₂ ガスの流れ*

沢村 企好**・村山 武昭***・平田 耕一****

Heat Transfer and CO₂ Gas Flow in Thermal Decomposition of Calcium Carbonate

Kiyoshi SAWAMURA, Takeaki MURAYAMA, and Kōichi HIRATA

Synopsis:

A mathematical model was developed for the decomposition of calcium carbonate sphere. This model involves four processes. The first two processes are chemical reaction in the reaction interface and CO₂ gas pressure flow in the product layer. The other two processes are heat transfer between gas and particle by radiation and convection and conduction of heat in the product layer in the heat transfer process.

The weight-loss during the decomposition was measured by thermo-balance and variations of temperature were measured at center, surface, and the other points of spherical particle during the decomposition of limestone in CO₂ (1 atm).

Applying the measured values to the proposed model, four transport parameters were determined. The distributions of temperature and CO₂ pressure in the spherical particle during the decomposition of limestone were predicted by using these parameter for the model, and the rate controlling process was discussed.

(Received Mar. 29, 1973)

1. 緒 言

石灰石の熱分解反応は、吸熱反応であり、反応熱の影響のため、粒子内温度は外部雰囲気温度とは異なることが、田川ら¹⁾や SATTERFIELD²⁾によつて報告されている。この反応が非等温で起こることに着目し、杉山ら³⁾は、伝熱過程についての速度式を設定し、反応界面温度一定の条件下でこの反応を解析している。また、原⁴⁾は、伝熱過程の速度式を使用し、反応界面温度一定の条件下でその速度パラメータの決定法を報告している。

しかし、反応界面温度一定という条件は、分解反応による吸熱速度（これは、化学反応速度や生成 CaO 層内 CO₂ ガス移動速度などの影響を受ける。）と熱が供給される速度（伝熱速度）が等しいことを意味する。もし、伝熱速度が、物質移動速度に支配される吸熱速度より遅ければ、反応界面温度は、まだ、分解可能な温度の下限（CO₂ ガス雰囲気中（ $p_{CO_2}=1\text{atm}$ ）では、約 900°C）より高い（本実験結果および田川ら¹⁾の結果より明らかである。）ので、反応は試料の持つ熱を奪つて進行し、試料の温度は下降する。試料温度が下がれば、分解平衡圧

p_{eq} が低下し、したがつて、 $p_{eq}-p_R$ （ここで、 p_R は反応界面における CO₂ 圧）が低下する。同時に化学反応速度定数 k_c の値も小さくなり、分解速度が低下し、吸熱速度も低下する。分解可能な温度の下限まで反応界面温度が下がれば、 $p_{eq}-p_R$ の値がほとんど零になるため、ほとんど反応は進行しない。この場合、反応熱が不足しているために反応が進行しないのではない。 p_R の値を下げれば、また反応は進行する。（たとえば、900°C 以下では、CO₂ ガス（ $p_{CO_2}=1\text{atm}$ ）中では分解は生じないが、N₂ ガス中では分解は生じる。）物質移動速度が遅ければ吸熱速度も遅くなるので、試料の温度が上昇する。反応界面温度一定の条件下で伝熱過程の速度式のみを使用して解くことは、つまり、物質移動速度に支配される吸熱速度が伝熱速度より速くも遅くもならないという条件下で解くことを意味するので、つまり、伝熱過程

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表
昭和48年3月29日受付

** 九州工業大学 工博

*** 九州工業大学大学院

**** 九州工業大学研究生

と物質移動速度による混合律速で解くことを意味する。同様な理由で、反応界面温度一定の条件をおけば、物質移動過程の速度式のみで解くことも可能である。八木ら⁵⁾は、物質移動3過程(化学反応、生成 CaO 層内拡散、ガス境膜内拡散)を考慮したモデルを設定し解析を行なっている。

しかし、反応界面温度は、常に一定とは限らない。そのような場合は、もはや反応界面温度一定とは仮定できないから、物質移動過程のみあるいは伝熱過程のみの速度式では解けない。このような場合、双方の過程を考慮したモデルで解く必要がある。HILLS⁶⁾は、900°C 以下の温度での石灰石の分解反応速度を化学反応を除く物質移動2抵抗および熱移動2抵抗(粒子流体間伝熱、生成 CaO 層内伝導伝熱)の4抵抗による混合律速で解析している。

しかし、反応初期においては、生成 CaO 層は薄く、化学反応は無視できない。また、バルク (bulk) CO₂ ガス圧が1気圧の場合、分解は 900°C 以上で生じ、反応界面の CO₂ 圧とバルク CO₂ ガス圧の差によつて CO₂ ガスの流れが生じる。このような場合、ガス境膜内にはなんの障害物もなく、ガス境膜内の CO₂ ガス圧はバルク CO₂ ガス圧と等しいと考えられ、モデル設定にあたりガス境膜を無視できる。そこで、著者らは、CO₂ガスの発生および流れの2過程(化学反応、生成 CaO 層内 CO₂ ガス pressure flow) 熱移動2過程(生成 CaO 層内伝導伝熱、粒子流体間伝熱)による混合律速として、モデル式を設定し、バルク CO₂ ガス1気圧のもとで、種々のガス温度で石灰石の分解反応実験を行ない、速度式と実測値から速度パラメータを決定し、速度論的な考察を試みた。

2. 実験装置および方法

分解による重量減は熱天秤を用いて測定した。装置の概略を Fig. 1 に示す。炉はアルミナ炉心管(内径 6 cm φ, 長さ 80 cm)にカンタル線(1 mm φ)を巻いたもので、約 5 cm の等温帯が得られた。また、図中で下方より挿入された2本の C.A 熱電対は、一方をレギュレータ、他方をパイロメータに接続し、炉内温度を±3°C の範囲で一定に保つた。

実験はつぎのように行なつた。まず、炉温を所定の温度まで上げ、予熱炉で約 200°C に予熱した CO₂ ガスを実験炉に送り、CO₂ ガス雰囲気にしておく。つぎに、ステンレス金網のバスケットに試料をのせ、炉内へ吊るす。途中、800~850°C に試料を予熱し、ついで、目的温度域に試料を下げて、測定を開始した。なお、試料の

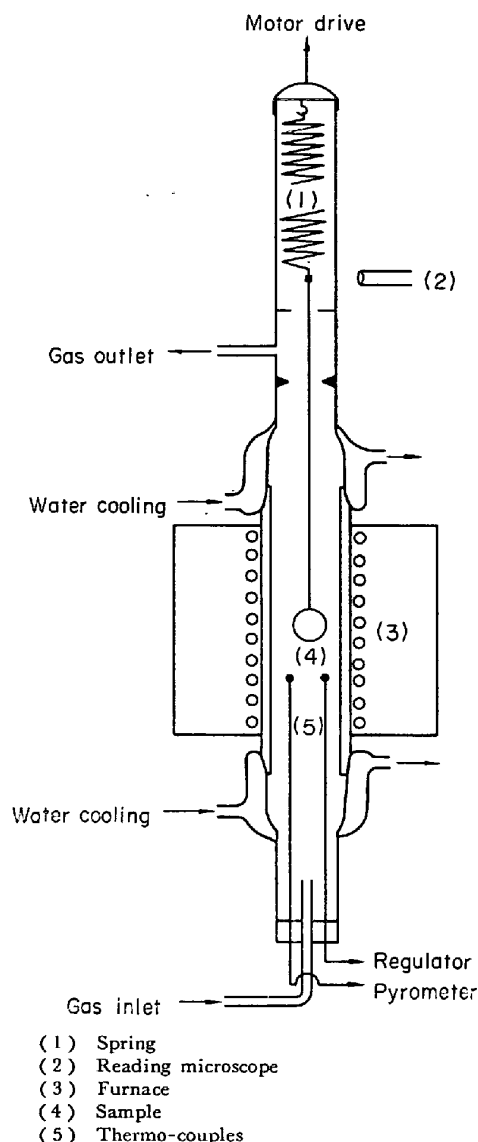


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

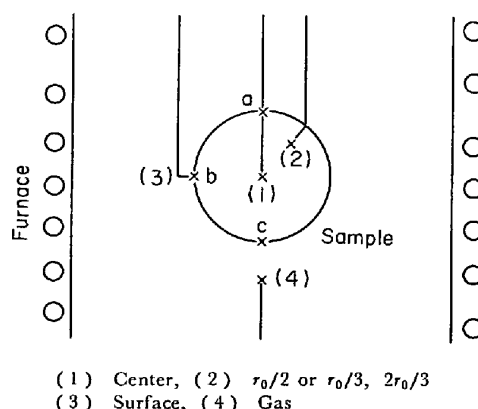


Fig. 2. Measured points.

上昇、降下にあつては天秤のゆれを防ぐため、モーターを減速して一定速度で上下した。

分解による温度変化は、試料の中心、表面その他の場

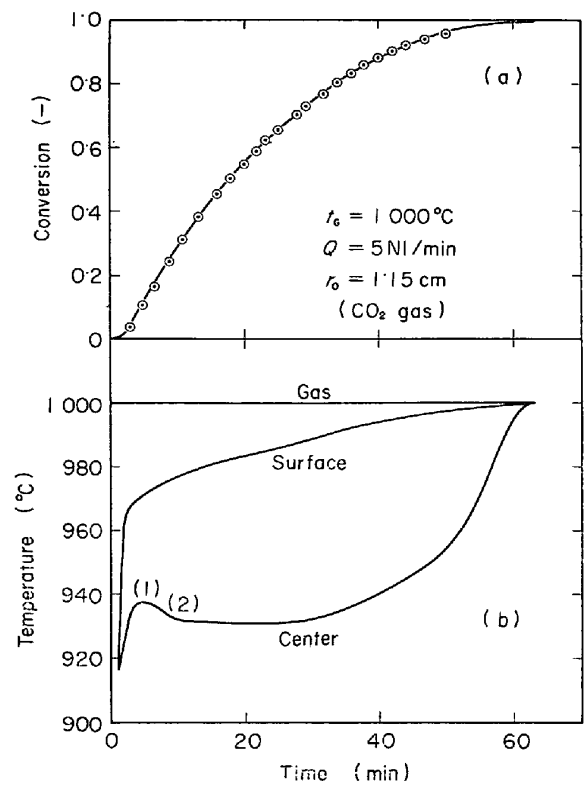
所で測定し、自動温度記録計に記録させた。これには、約 2 mm ϕ の穴を石灰石球中心部およびその他の測定場所にあけ、C.A 熱電対 (0.3 mm ϕ) を挿入し、CaCO₃ 粉末を水で練って埋め込んだ。その試料を CO₂ ガス中で約 850°C に、しばらく保ち固めた。分解途中の試料を取り出し調査したところ、未反応部では熱電対にそつての分解はほとんど観察されなかつたので、埋め込みは十分であると思われる。Fig. 2 に熱電対の配置図を示す。表面温度の測定位置は Fig. 2 の a, b, c の各点について、あらかじめ同時に温度変化を測定した結果、3 点ともほとんど同じ温度であつたので、b 点に決定した。

実験条件は、CO₂ ガス温度 900~1075°C のとき、流量 6 Nl/min, CO₂ ガス温度 1000°C のとき、流量 3~6 Nl/min とした。

使用した石灰石球は、沢村ら⁷⁾が実験で使用したのと同じもので、山口県秋吉台産で、CaCO₃ 98.5~99%、真円球に近い球形に成形したものを使用した。試料直径 20~27 mm, 密度 2.70/g/cm³ である。

3. 実験結果

Fig. 3 は測定によつて得られた分解率曲線と温度変化曲線 (CO₂ ガス温度 1000°C, ガス流量 5 Nl/min, 試料半径 1.15 cm) を示す。図のように、分解率測定結果と温度変化測定結果において、反応終了時間は、ともによく一致している。図より、初めの潜伏期は、試料が分解温度 (900°C) に達するまでに要する時間であることは明らかである。Fig. 3 (b) に示すように、試料が急に高温域におろされるため、まず、球表面が分解温度に達するが、試料内部は、まだ温度が低く、供給された熱は表面での反応と試料の温度上昇に使用される。800~850°C に試料を予熱しているため試料内部温度もすぐに分解温度に達する。その後、表面では、反応が終了し反応が



(a) Time-conversion curve, (b) Time-temperature curve
Fig. 3. Decomposition of CaCO₃ sphere.

さらに内部へ進行すると、表面温度は上昇している。しかし、反応が終了するまで表面温度はガス温度と一致していない。このことから、粒子流体間に伝熱抵抗が存在し、それを無視できないことがわかる。一方、中心温度は、その後、やや下降しほぼ一定となる。温度一定の期間が続いた後、反応後期になつて、中心温度は急速に上昇しガス温度と同一温度になつている。上記のことから粒子内部にも伝熱抵抗が存在することがわかる。

反応が吸熱反応であり、そのために中心温度が急速に上昇しないことを確かめるために、反応が終了した試料を炉内上方の約 850°C の温度域から炉内中心部の所定

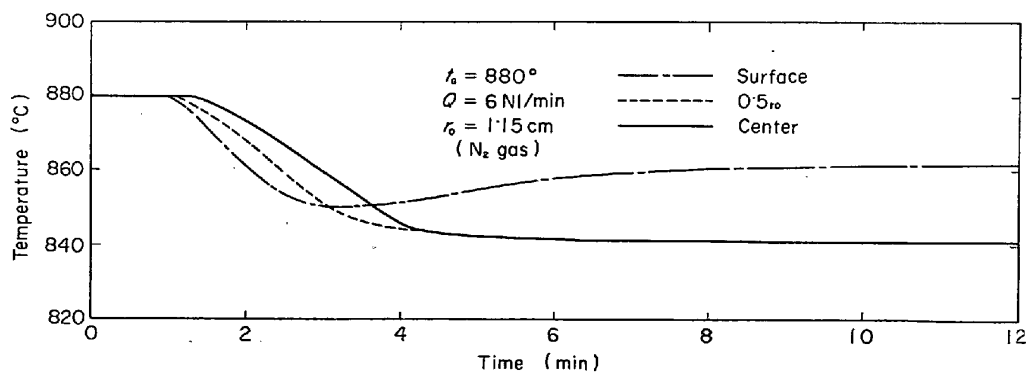


Fig. 4. Time-temperature curves in decomposition of CaCO₃ at 880°C in N₂ gas.

温度域へおろし、そのときの試料中心の温度変化を観察した。その結果、反応がない場合温度上昇は急であり、中心温度は、急速にガス温度に達することがわかった。

さらに、温度変化が吸熱反応によるものであることを裏付けるために、試料を初めから目的温度に保ち、分解実験 (実験条件: N₂ ガス温度 880°C, N₂ ガス流量 6 Nl/min 試料半径 1.15 cm) を行なった。石灰石の分解圧は、CO₂ 1 気圧の下では 900°C で起こり、これ以下では分解が起こらない。まず、CO₂ ガス雰囲気中で試料を 880°C に保ち、その後、N₂ ガスに切り換えて、分解反応による温度変化を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。図のように反応が吸熱反応であり、吸熱速度が速いため、まず、表面温度が下がり始め、ついで、r₀/2 の所、中心の順に温度が下がる。表面での反応が終了すると、表面温度は上昇している。r₀/2 の所と、中心の温度は、その後一致している。このように、この実験結果は初めの部分を除けば、CO₂ ガス中での実験と同じパターンを示している。

このようにして石灰石の熱分解反応が吸熱反応であるため、粒子流体間および粒子内に伝熱抵抗が存在することが明らかになった。

Fig. 3 (b) に示すように、中心温度が一定の区間およびその付近では、未分解石灰石の昇温速度が非常に遅いことから、未反応核内の温度勾配は無視できる。よって、この部分では、中心温度を反応界面温度とみなせる⁶⁾。しかし、反応後期においては、昇温速度はかなり速いから、未反応核内の温度勾配は無視できない。

中心温度は、田川らりの報告と同様に、ガス温度、ガス流量によつて、それほど大きくは変化しなかつたが、ガス温度が高いほど、また同じガス温度でも反応終了時間の長いものほど高くなる傾向があつた。

反応後期では、中心温度は急速に上昇している。反応後期になると未反応球径が小さくなり、反応界面の面積が減少するので、CO₂ ガスの発生量が減少し (Fig. 3 (a) で分解率の上昇が鈍つていることから明らかである。) 反応に必要な熱も少なくてすみ、試料の温度が上昇するものと考えられる。

中心温度一定の区間があり、そこでは中心温度を反応界面温度とみなせる。反応界面温度が一定ということは緒言で述べたように、外部からの熱の供給速度と分解による吸熱速度が等しいことを意味する。吸熱速度は界面での化学反応および生成 CaO 層内 CO₂ ガス流れに支配されるので、この中心温度一定区間においても、界面における化学反応および生成 CaO 層内 CO₂ ガス流れ過程は重要である。

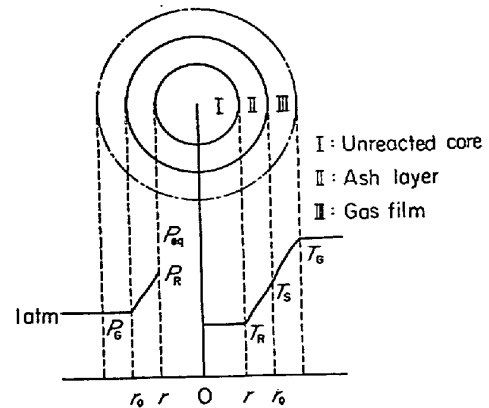
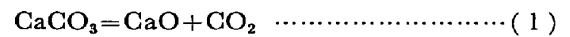


Fig. 5. Unreacted core model.

4. モデルおよび解析方法



上記の反応が Fig. 5 に示すようにトポケミカルに進行することは、よく知られている²⁾⁶⁾。著者らも、生石灰の水和反応を利用し、熱分解途中の試料の石灰石部分を取り出し、球であることを確かめた。よつて、(1)の反応は未反応核モデルに従うものとし、CO₂ ガス発生および流れの 2 抵抗 (反応界面における化学反応、生成 CaO 層内 CO₂ ガス pressure flow) および熱移動 2 抵抗 (粒子流体間伝熱、粒子内伝導伝熱) を考慮した総括反応速度式を次のように設定した。

CO₂ ガス発生および流れ過程について

$$\text{化学反応} \quad \dot{n} = \frac{4\pi r^2 k_C}{RT_R} (p_{eq} - p_R) \dots\dots\dots (2)$$

生成 CaO 層内 CO₂ ガス pressure flow
定常状態近似をすれば、次式が得られる。

$$\dot{V} = \frac{4\pi r_0 r k_S}{r_0 - r} (p_R - p_G) \dots\dots\dots (3)$$

単位換算のため、両辺に p_{AR}/RT_A (ただし、p_{AR} = (p_R + p_G)/2, T_A = (T_R + T_S)/2) を掛けると、(4) 式が得られる。

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_0 r k_S p_{AR}}{(r_0 - r) RT_A} (p_R - p_G) = \frac{4\pi r_0 r k_S}{R(T_R + T_S)(r_0 - r)} (p_R^2 - p_G^2) \dots\dots\dots (4)$$

(2), (4) 式から反応界面での CO₂ 圧 p_R を消去すると (5) 式が得られる。

$$\dot{n} \left(\frac{RT_R}{4\pi r^2 k_C} \right)^2 - 2\dot{n} \left[\frac{RT_{AR}(r_0 - r)}{4\pi r_0 r k_S} + \frac{p_{eq} RT_R}{4\pi r^2 k_C} \right] + (p_{eq}^2 - p_G^2) = 0 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、(5) 式の第 1 項は無視できる (たとえば、第 1 項は 10⁻⁴~10⁻¹⁰, 第 2 項は ~10⁻⁴, 第 3 項は ~10⁰ の

オーダーである。) ので, (5)' 式が得られる.

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_0^2}{R} \cdot \frac{(p_{eq} + p_2)}{2} \cdot (p_{eq} - p_G)$$

$$\left[\frac{r_0(r_0 - r) T_{AR}}{r k_S} + \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \frac{p_{eq} T_R}{k_C} \right] \dots\dots\dots (5)'$$

さらに, CO₂ ガス発生 (流出) 速度 \dot{n} は次式でも表わされる.

$$\dot{n} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_0 \frac{df}{d\theta} = -4\pi r^2 \rho_0 \frac{dr}{d\theta} \dots\dots\dots (6)$$

ここで

$$f = 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \dots\dots\dots (7)$$

(5)' (6) 式から

$$\frac{df}{d\theta} = \frac{3(p_{eq}^2 - p_G^2)}{2Rr_0\rho_0 \left\{ \frac{r_0 T_A}{k_S} [(1-f)^{-1/3} - 1] + \frac{p_{eq} T_R}{k_C} [1=f]^{-2/3} \right\}} \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{r_0^2(p_{eq}^2 - p_G^2)}{2Rr^2\rho_0 \left\{ \frac{r_0(r_0 - r) T_A}{r k_S} + \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \frac{p_{eq} T_R}{k_C} \right\}} \dots\dots\dots (8)'$$

なお, 分解平衡圧 p_{eq} は, (9) 式を使用して求めた⁸⁾.

$$p_{eq} = \exp(17.31 - 20256.66 T_R^{-1}) \dots\dots\dots (9)$$

熱移動過程について

粒子流体間伝熱

$$\dot{q} = 4\pi r_0^2 h (T_S - T_G) + 4\pi r_0^2 \epsilon_p \sigma \phi (T_S^4 - T_G^4) \dots\dots\dots (10)$$

ここで, 右辺第1項は対流に関する項であり, 第2項は輻射に関する項である. ここで,

$$h_T = h + \phi \epsilon_p \sigma (T_S^4 - T_G^4) / (T_S - T_G)$$

とおくと, (10) 式は (10)' 式となる.

$$\dot{q} = 4\pi r_0^2 h_T (T_S - T_G) \dots\dots\dots (10)'$$

粒子内伝導伝熱

定常状態近似をすれば(11)式が得られる.

$$\dot{q} = \frac{4\pi k (T_R - T_S)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}} \dots\dots\dots (11)$$

供給された熱は試料の温度上昇および分解反応に使用されるものとする⁸⁾,

$$\dot{q} = -\Delta H \cdot \dot{n} - m_{th} \frac{dT_R}{d\theta} \dots\dots\dots (12)$$

(10)', (11) 式から粒子表面温度 T_S を消去して

$$\dot{q} = \frac{4\pi r_0^2 (T_R - T_G)}{r k + \frac{1}{h_T}} \dots\dots\dots (13)$$

(12), (13) 式から

$$\frac{dT_R}{d\theta} = - \left\{ \Delta H \cdot \dot{n} + \frac{4\pi r_0^2 (T_R - T_G)}{r_0(r_0 - r) + \frac{1}{rk} + \frac{1}{k_T}} \right\} m_{th} \dots\dots\dots (14)$$

ここで, m_{th} は thermal mass⁸⁾であり, 次式で定義される.

$$m_{th} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \left\{ \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \right] \rho_{CaO} C_{CaO} + \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \rho_{CaCO_3} C_{CaCO_3} \right\} \dots\dots\dots (15)$$

C_{CaO} および C_{CaCO_3} は, それぞれ CaO および CaCO₃ のモル比熱であり, それぞれ次のように表わされる⁸⁾.

$$C_{CaO} = 11.86 + 1.08 \times 10^{-3} T_A - 1.66 \times 10^5 T_A^{-2} \dots\dots\dots (17)$$

$$C_{CaCO_3} = 24.98 + 5.24 \times 10^{-3} T_R - 6.20 \times 10^5 T_R^{-2}$$

(ただし, $T_A = (T_R + T_S)/2$)

また, ΔH は反応熱であり, (18) 式で表わされる⁸⁾.

$$\Delta H = 44443 - 2.57 T_R - 10^{-3} T_R^2 - 2.5 \times 10^5 T_R^{-1} \dots\dots\dots (18)$$

速度パラメータを決定したのち, (8)', (14) 式からなる連立微分方程式をルンゲ・クッタ法 (初期条件で: $t = 0$ で $r = r_0$, $T_R = 1773^\circ K$) を用いて, 反応時間 θ , 反応界面半径 r , 反応界面温度 T_R の関係を求める. その結果, (6) 式から \dot{n} が, (13) 式から \dot{q} が求まり, それぞれを用いて, (10)' 式から T_S が求まる. また(2) 式から p_R が求まる. なお, 計算には OKITAC-5090C (九州工業大学計算機センター) および FACOM 230-60 (九州大学大型計算機センター) を使用した.

5. 速度パラメータの決定

前述のモデルが石灰石球の熱分解反応における分解率および粒子内その他の温度の経時変化を表現しているかどうかを検討するためには, 4個の速度パラメータ (k_S , k_C , k , h_T) を求めなければならない. 著者らは, それらの値を実測値から以下に示す方法で求めた.

5.1 CO₂ ガス発生および流れ過程の速度パラメータ

化学反応速度定数 k_C および生成 CaO 層内 CO₂ ガス permeability k_S を以下に示す方法で求めた.

3章で述べたように, 中心温度を反応界面温度とみなせる区間があり, その区間では $T_R = \text{一定}$ とみなせる. 緒言で述べたように $T_R = \text{一定}$ とおけば, CO₂ ガス発生および流れ過程のみの速度式でこの反応を解くことができる. 粒子表面温度 T_S は一定ではないが, $T_R = \text{一定}$ の区間の T_S の平均値 \bar{T}_S をとり, $T_S = \bar{T}_S = \text{一定}$ と仮定すると, (8) 式を積分することができ, その結果

(19)式が得られる。

$$\theta = 2R\rho_0\tau_0 \left\{ \frac{r_0 T_{AR}}{6k_s} [3-2f-3(1-f)^{2/3}] + \frac{T_R p_{eq}}{k_c} [1-(1-f)^{1/3}] \right\} / (p_{eq}^2 - p_G^2) \dots (19)$$

ここで、

$$Y_k = \frac{\theta (p_q^2 - p_G^2)}{2R\rho_0\tau_0 T_R p_{eq} [1-(1-f)^{1/3}]},$$

$$X_k = \frac{r_0 T_A [3-2f-3(1-f)^{2/3}]}{6T_R p_{eq} [1-(1-f)^{1/3}]}$$

とおくと、(19)式は(20)式となる。

$$Y_k = \frac{1}{k_s} X + \frac{1}{k_c} \dots (20)$$

(20)式に実測値 (θ , f , T_G , T_R , T_S) を代入すると、 Y_k と X_k の関係が直線となり、その傾きから k_s 、切片から k_c が求まる。Fig. 6に各温度における Y_k と X_k の関係を示す。図に示すように、高温ではよい直線性を示しているが、低温ではいく分ばらつくようである。In k_c と $1/T_G$ (または $1/T_R$) の関係を Fig. 7に、In k_s と $1/T_G$ (または $1/T_A$ 、ただし $(T_A = (T_R + T_S)/2)$) の関係を Fig. 8に示した。 k_c の温度依存性は、(21)または(22)式で表わされる。

$$k_c = \exp\left(17.125 - \frac{43.05 \times 10^3}{RT_G}\right) \dots (21)$$

$$k_c = \exp\left(92.405 - \frac{219.61 \times 10^3}{RT_R}\right) \dots (22)$$

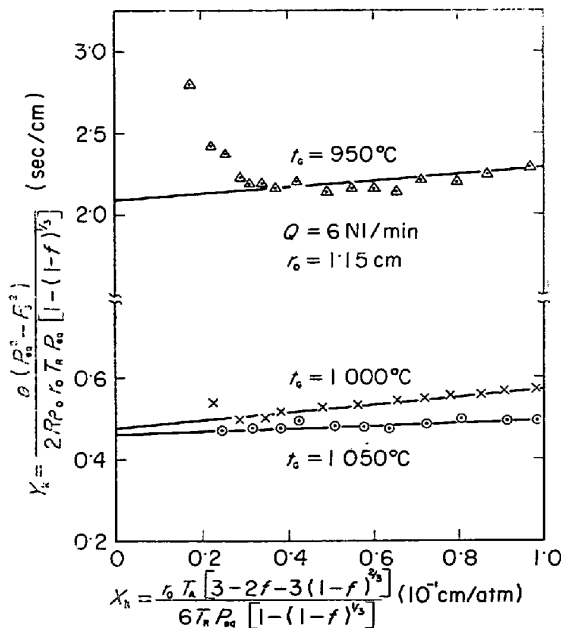


Fig. 6. Determination of k_s and k_c . (Example of graphical analysis by the mixed control.)

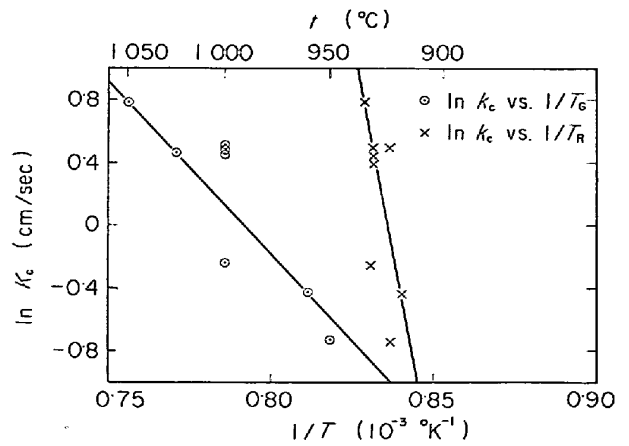


Fig. 7. Relation between chemical reaction rate constant k_c and temperature.

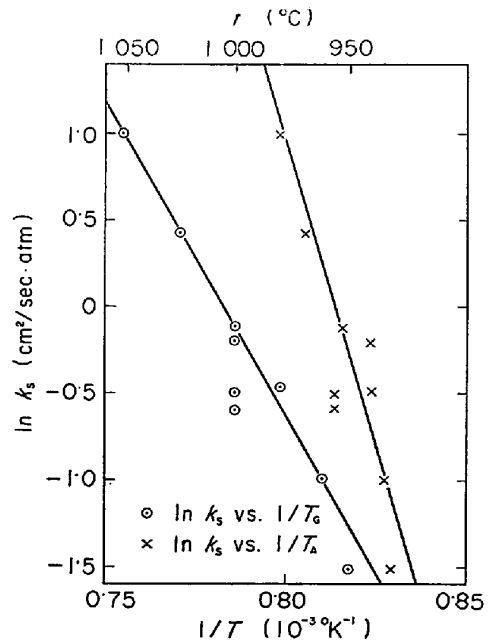


Fig. 8. Relation between permeability k_s temperature.

活性化エネルギーは、 k_c をガス温度 T_G の関数とした場合、約 43 kcal/mol となった。また、中心温度 T_R の関数とした場合、約 220 kcal/mol となり、かなり大きくなった。 k_s の温度依存性は、(23)または(24)式で示される。

$$k_s = \exp\left(28.160 - \frac{36.0 \times 10^3}{T_G}\right) \dots (23)$$

$$k_s = \exp\left(57.327 - \frac{70.45 \times 10^3}{T_A}\right) \dots (24)$$

実際には、反応は反応界面温度で起こっており、 k_c は反応界面温度の関数として表現するのが正しいと考えられる。生成 CaO 層内は非等温状態にあり、 k_s の温度依存性を明確にすることはむずかしいが、上記の方法で求

めた k_s の値は、その温度分布での平均値と考えられるため、 k_s を T_A の関数とした。だが、モデルに適用する場合には、ガス温度 T_G の関数として速度パラメータを表現した方が簡略でよい。そこで、著者らは、後に示す解析においては、速度パラメータをガス温度 T_G の関数とした場合と、そうでない場合とに分けて、二通りの方法で解析を行なった。

Fig. 7, 8 で $\ln k_c$ および $\ln k_s$ が、いくらか直線からそれ、ばらついているが、これは、次の理由によるものと考えられる。 T_R = 一定区間でも T_S は一定とは限らず、生成層内の温度は絶えず変化しており、そのため実際は、 k_s は常に一定とは限らない。この場合、 k_s = 一定と仮定して k_s, k_c を求めたため、その影響が k_c の値にもあらわれたものと考えられる。 k_s の値はその温度分布での平均の値であり、 k_s の温度依存性を決定する際、その代表温度の決定にかなりの任意性があるためばらついたものと考えられる。

5.2 熱移動過程の速度パラメータ

T_R = 一定の条件下では (6) 式と熱移動過程の速度式のみでこの反応を表現できる。ここでは、(6), (10)', (11), (12), (13) 式から以下に示す方法で複合伝熱係数 h_T および粒子内有効熱伝導度 k の値を求めた。(6), (12), (13) 式から、実測値 (θ, T_R, T_G, f) を使用し、直線の切片と傾きから、 h_T および k の値が求まる。また、(6), (10)', (11), (12) 式からも実測値 (θ, T_G, T_R, T_S, f) を使用し、 h_T および k の値を求めることができる。

(6) 式の右辺を差分化すると (6)' 式が得られる。

$$\dot{n} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_0 \frac{f_{i+1} - f_i}{\theta_{i+1} - \theta_i} \dots\dots\dots (6)'$$

(ただし、 f_i は分解時間 θ_i での分解率)

第一の方法は次のとおりである。(6)' 式および (18) 式から、CO₂ ガス発生 (流出) 速度 \dot{n} 、反応熱 ΔH を求め、(12) 式の右辺第 2 項を差分化した (12)' 式に実測値を適用させて熱移動速度 \dot{q} を求める。(13) 式を変形すると (13)' 式となり、 $Y = 4\pi r_0^2 (T_R - T_G) \dot{q}$ 、 $X_A = r/r_0 - 1$ とおくと (13)' 式は (13)'' 式となる。

$$\dot{q} = -\Delta H \cdot \dot{n} - m_{th} \frac{T_{R,i+1} - T_{R,i}}{\theta_{i+1} - \theta_i} \dots\dots\dots (12)'$$

(ただし、 $T_{R,i}$ は反応時間 θ_i のときの反応界面温度)

$$\frac{r_0(r_0 - r)}{rk} + \frac{1}{h_T} = \frac{4\pi r_0^2 (T_R - T_G)}{\dot{q}} \dots\dots\dots (13)'$$

$$Y = \left(\frac{r_0}{k} \right) X_A + \frac{1}{k_T} \dots\dots\dots (13)''$$

(13)'' 式に実測値 (θ, T_R, T_G, f) を適用すると、 Y と X_A の関係は直線となり、その直線の切片と傾きから

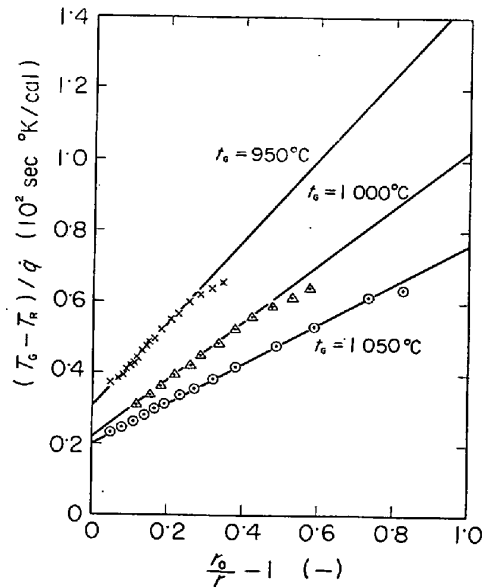


Fig. 9. Determination of k and h_T .

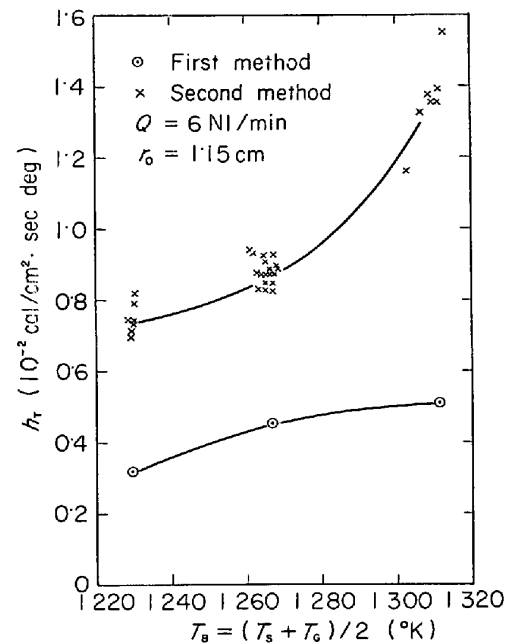


Fig. 10. Change of the value of h_T with temperature.

h_T および k の値を求めることができる。Fig. 9 に Y と X_A の関係を示した。図のように比較的よい直線性を示した。 h_T と $T_B = (T_S + T_G)/2$ の関係を Fig. 10 に k と T_A の関係を Fig. 11 に示した。Fig. 10, 11 で \odot 印は、この第 1 の方法で求めた h_T および k の値である。 k の温度依存性は次式で表わされる。

$$k = 0.2 \times 10^{-3} + 2.36 \times 10^{-5} (T_A - 1183) \dots (25)$$

つぎに第 2 の方法を説明する。(12)' 式から \dot{q} が求まるので、(10)' 式から

$$h_T = \dot{q} / \{4\pi r_0^2 (T_S - T_G)\} \dots\dots\dots (26)$$

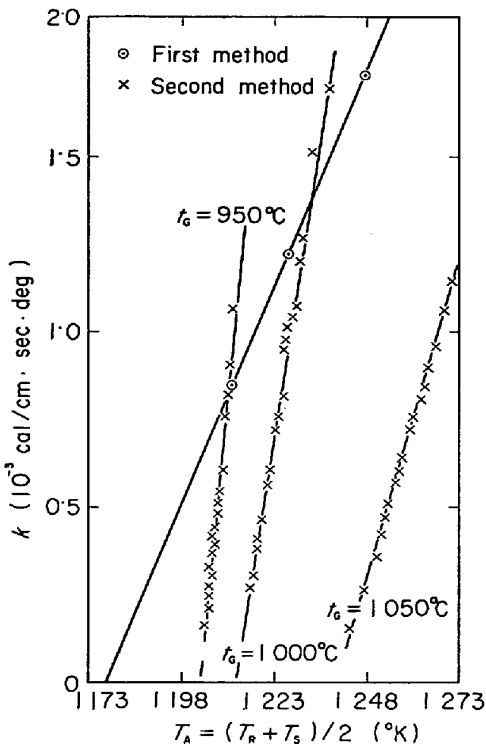


Fig. 11. Change of the value of k with temperature.

よつて、実測値 (θ, f, T_G, T_S, T_R) を使用すればが求まる。また、(11)式から

$$k = \dot{q} (1/r - 1/r_0) / \{4\pi(T_R - T_S)\} \dots\dots\dots (27)$$

よつて、 k の値も実測値 (θ, f, T_G, T_S, T_R) を使用すれば求まる。 h_T と T_B の関係を Fig. 10 に k と T_A の関係を Fig. 11 に示した。Fig. 10, 11 で×印は第2の方法で求めた h_T および k の値である。 h_T の値は温度上昇とともに上昇しているが、 $T_B = 1260 \sim 1300^\circ K$ で急激に上昇している。これは、熱輻射の影響が大きくなったためと考えられる。 h_T の値がいく分ばらついているが、これは正確な \dot{q} の値を得ることが困難なためである。第1の方法で求めた h_T の値より大きくなつていますが、これは第1の方法では、 k および h_T は一定であると仮定して求めたため、 k および h_T はその温度分布での平均の値を示していることや、 T_S は比較的正確に求められるが、正確な反応界面温度 T_R を求めることが困難なこと、(中心温度は必ずしも反応界面温度ではない。) 実際には、熱移動は非定常的に進行していること、温度分布の変化が直線の切片と傾きに影響を及ぼしていることなどの理由による。 k の値は、ガス温度によつて、ばらつきが大きく、この方法で求めた k の値は使用できない。これは、正確な \dot{q} および T_R を求めることが困難なことに帰因している。

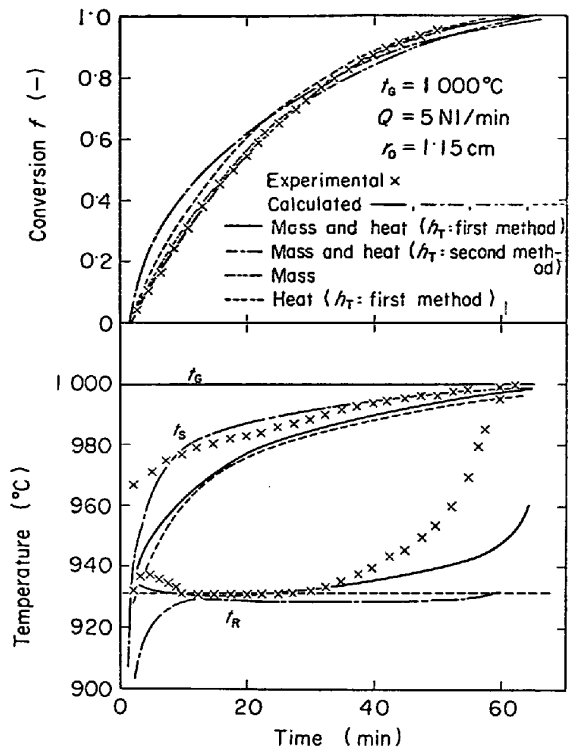


Fig. 12. Comparisons of theoretical curves with experimental value.

6. 解析結果および測定値との比較

Fig. 12 に CO_2 ガス温度 $1000^\circ C$ 、流量 $5 NI/min$ の場合の分解率曲線および温度変化曲線の実測値と計算値の比較を示した。第1の方法で得られた h_T および k の値を使用して計算した場合、分解率曲線はほとんど実測値と一致した。温度変化曲線も分解率曲線ほどではないが、温度変化のパターンはよく一致している。第1の方法で求めた k および第3の方法で求めた h_T の値を使用して計算した場合、粒子表面温度 t_s 比較の実測値と一致したが、分解率曲線および反応界面温度の実測値とのずれが大きく、 k の値の決定法に再考の余地がある。 $T_R = 一定$ とおいて、伝熱の式のみで計算した場合、分解率曲線が少々実測値からずれる。また、温度変化曲線も反応界面温度 t_r の実測値からのずれが後半において大きい。粒子表面温度 t_s は、双方の過程の式を使用した場合とあまり差はない。 $T_R = 一定$ とおき、 CO_2 ガス発生および流れの式のみで計算した場合、分解率曲線は実測値と大部分一致したが、後半、少々ずれるようである。 $T_R = 一定$ とみなせる範囲内で、バルク CO_2 ガス圧の変化のないような場合には、実測値とのずれが少々認められるが、伝熱の式のみ、あるいは、 CO_2 ガス発生および流れ過程の式のみを使用して計算してもさしつかえないであろう。しかし、たとえば、軸方向に温度勾配のある

移動層のような場合は、バルク CO₂ ガス圧や試料内の温度分布が層内各レベルで異なることが予想されるので双方の過程を考慮した式を使用した方がよいと思われる。

なお、以上の計算において、 k_c , k_s , k の値として、それぞれ、(22), (24), (25)式を使用し分解率および温度分布の経時変化を計算した結果、 k_c , k_s , k が一定の場合とほとんど変わらなかった。よって、以下の計算では、 k_c , k_s , k , h_T (第1の方法で得られた h_T) をガス温度の関数とし、伝熱と CO₂ 流れの双方の過程を考慮した式を使用した。

Fig. 13, 14に分解率曲線の実測値と計算値の比較を示す。Fig. 13 はガス流量の影響、Fig. 14 はガス温度の影響を示している。3 NI/min の場合は少々ずれるが、いずれも実測値と計算値がよく一致している。

7. 律速過程の検討

この分解反応における熱移動と CO₂ ガス発生および流れの律速過程を検討するために、先に求めた速度パラメータを使用し、4章で示した方法で、反応界面における CO₂ ガス圧 p_R および分解平衡圧 p_{eq} の分解率との

関係ならびに、反応界面温度 t_R および粒子表面温度 t_s の経時変化を求めた。Fig. 15 に t_R と t_s の経時変化を Fig. 16 に p_R と p_{eq} の分解率との関係を示した。Fig. 15 の計算曲線でAの部分では t_R および t_s が上昇し、 t_s と t_R の差はあまりなく、 t_s と t_G の差が大きい。このことから、この部分の伝熱過程では、粒子・流体間伝熱抵抗が大きいことがわかる。Fig. 16 のAの部分では p_R および p_{eq} が上昇しており、生成層の生成とともに粒子内 CO₂ ガス流れの抵抗が大きくなりつつあることを示している。Fig. 15 の計算曲線のBの部分ではわずかながら t_R が降下し、一方、 t_s は上昇している。Bの部分では、 $t_s - t_R$ が増加し、 $t_G - t_s$ が減少している。しかし、 $t_G - t_s$ は $t_s - t_R$ と比較するとまだ大きいので、この部分では、まだ粒子・流体間の伝熱抵抗が大きく、生成 CaO 層内伝熱抵抗が大きくなりつつあるこ

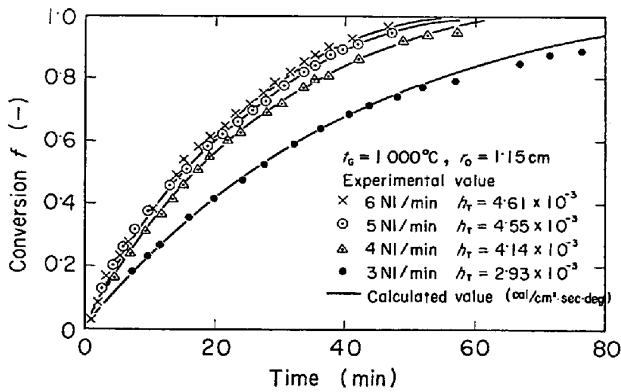


Fig. 13. Comparisons of theoretical curves with experimental value. (Effect of flow rate)

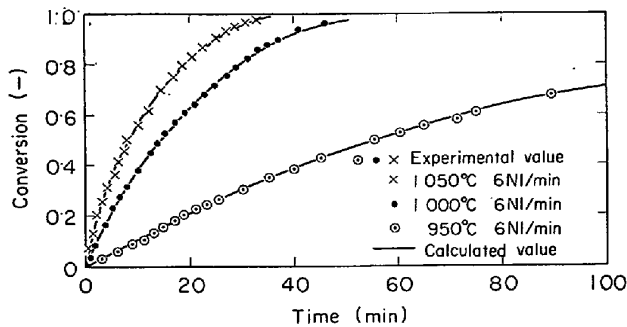


Fig. 14. Comparisons of theoretical curves with experimental value. (Effect of gas temperature)

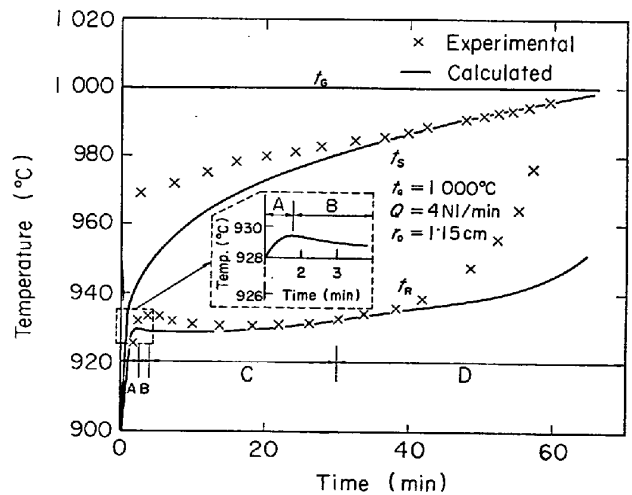


Fig. 15. Comparisons of theoretical curves with experimental value.

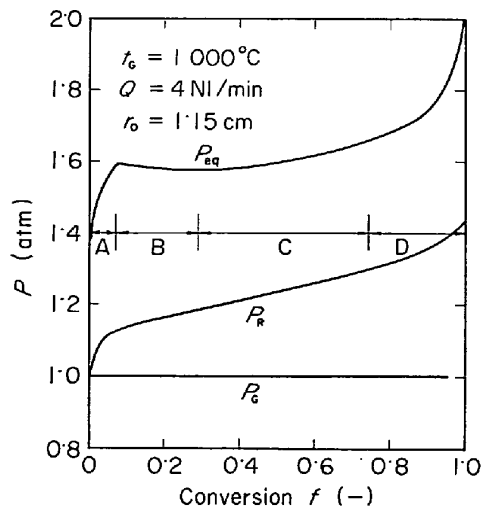


Fig. 16. Prediction of pressure at reaction interface during decomposition of limestone.

とが推測できる。 Fig. 16 の B の部分では、 p_R は上昇しているが p_{eq} は減少している。この部分では、 $p_{eq} - p_R$ が減少しているが、 $p_R - p_G$ との大小関係から、この部分の CO_2 ガス発生および流れ過程では、化学反応抵抗が大きいことが推測できる。 Fig. 15 の計算曲線の C の部分では、 t_R はわずかではあるが上昇しており、また t_S も上昇している。この部分では $t_S - t_R$ が増加し、 $t_G - t_S$ が減少しており、粒子内伝熱抵抗が大きくなりつつあることが推測できる。一方、 Fig. 16 の C の部分では p_R 、 p_{eq} とともに増加しており、生成 CaO 層が厚くなり生成 CaO 層内 CO_2 ガス流れの抵抗が増加していることが推測される。 Fig. 15 の計算曲線の D の部分では、 t_R 、 t_S とともに上昇している。この部分でも t_S は t_G とはまだ一致せず、粒子・流体間伝熱抵抗を無視できないことがわかる。一方、 Fig. 16 の D の部分では p_R 、 p_{eq} が上昇し $p_R - p_G$ より $p_{eq} - p_R$ の方が大きくなっているの、化学反応抵抗が大きくなるのがわかる。

以上のことを、さらに明確にするために、総括抵抗に対する抵抗比の割合で各過程を比較した。 CO_2 ガス発生および流れ過程の抵抗については、(5)' 式の右辺分母から、(28)式が得られる。

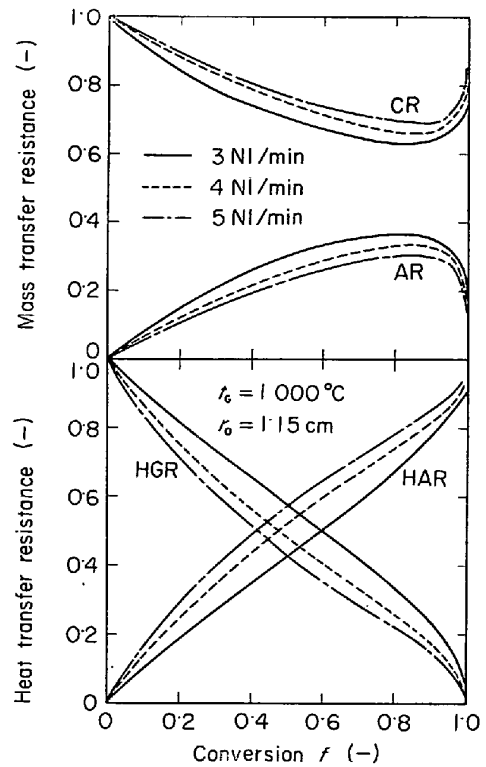
$$\frac{1}{k_M} = \frac{r_0(r_0-r)(T_R+T_S)}{2rk_S} + \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \frac{T_R p_{eq}}{k_C} \dots (28)$$

(28)式の右辺の各項は、それぞれ、生成 CaO 層内 CO_2 ガス流れ抵抗、化学反応抵抗を表わし、左辺は CO_2 ガス発生および流れ過程の総括抵抗を表わす。(28)式は分解反応の進行とともに総括抵抗が変化し、上記の2つの過程の抵抗の相対的な大きさが変化することを表わしている。2つの抵抗の相対的な大きさは、(28)式右辺の各項を $1/k_M$ で割ることによつて求まる。熱移動過程については、(13)式右辺分母から、(29)式が得られる。

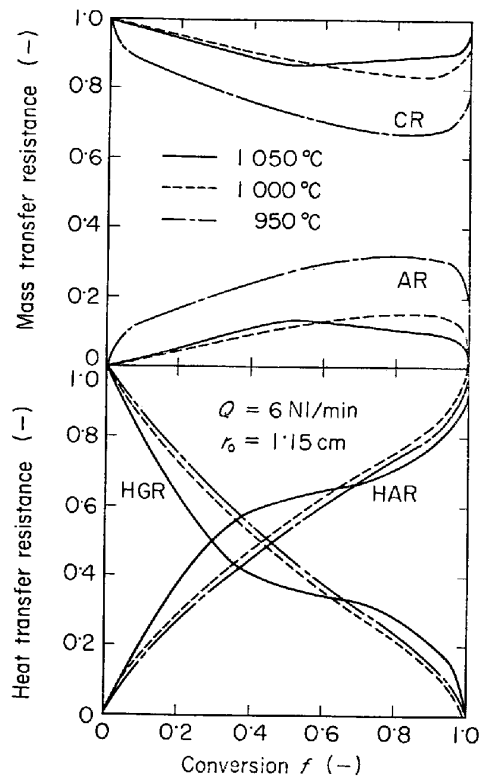
$$\frac{1}{k_H} = \frac{r_0(r_0-r)}{rk} + \frac{1}{h_T} \dots (29)$$

(29)式の右辺第1項は粒子内伝導伝熱抵抗、第2項は粒子流体間伝熱抵抗を表わしている。 CO_2 ガス発生および流れ過程と同様に、熱移動過程においても、各抵抗の相対的な大きさは、分解反応の進行とともに変化する。2つの抵抗の相対的な大きさは、(29)式の右辺の各項を $1/k_H$ で割ることによつて得られる。以上のようにして求めた結果を Fig. 17, 18 に示す。 Fig. 17 には CO_2 ガス温度 $1000^\circ C$ 、ガス流量 $3 \sim 5 \text{ NI/min}$ の抵抗比曲線を示した。流量が増すにつれ、温度境界層の厚さが減少し熱移動過程では、粒子流体間伝熱抵抗と粒子内伝導伝熱抵抗の大小が入れかわる点が低分解率側へ移動している。また、 CO_2 ガス発生および流れ過程では、温度境界

層の厚さの違いにより、粒子内の温度分布が異なるため抵抗比に、その違いが出ている。 Fig. 17 に示すように流量が増すにつれ、生成 CaO 層内 CO_2 ガス流れ抵抗が低くなっている。流量が多いほど、温度境界層は薄いと考えられ、粒子表面温度は、流量が少ない場合より高くなる。しかるに、反応界面温度は、あまり変わらないので、化学反応速度定数 k_C の値にはあまり差がないが粒子表面温度が高くなり生成 CaO 層の平均温度 T_A が高くなると k_S の値が高くなり、 CO_2 ガス流出速度が速くなる。よつて、流量が増せば、生成 CaO 層内 CO_2 ガス流れ抵抗が小さくなることが考えられる。 Fig. 18 はガス温度の抵抗比に及ぼす影響を示した。ガス温度が高いほど、熱移動過程では、粒子流体間伝熱抵抗と粒子内伝導伝熱抵抗の大小が入れかわる点が、低分解率側へ移動している。とくに $t_G = 1050^\circ C$ の場合、輻射の影響が大きくなるため、抵抗の大小の入れかわる点が大きく低分解率側に寄つたものと考えられる。 CO_2 ガス発生および流れ過程ではガス温度が高いほど、生成 CaO 層内ガス流れ抵抗が小さくなっている。ガス温度が変わつても反応界面温度は、それほど変わらないため、化学反応速度定数 k_C の値はあまり変わらない。しかし、粒子内の



AR : CO_2 gas flow resistance in the particle,
 CR : Chemical reaction resistance,
 HAR : Heat transfer resistance in ash layer,
 HGR : Heat transfer resistance in gas film.
 Fig. 17. Contributions of each process.



AR : CO₂ gas flow resistance in the particle,
 CR : Chemical reaction resistance,
 HAR : Heat transfer resistance in ash layer,
 HGR : Heat transfer resistance in gas film.

Fig. 18. Contributions of each process.

温度分布はガス温度によって大きく変化し、ガス温度が高いほど、たとえば $T_A = (T_R + T_S)/2$ は高い。そのため permeability k_s の値が異なり、ガスの流出速度に差が生じる。そのため、ガス温度によって、反応界面における CO₂ 圧 p_R に違いを生じ、化学反応速度が異なる。ガス温度が高いほど、 k_s の値が大きいため、生成 CaO 層内 CO₂ ガス流れ抵抗は小さくなる。

熱移動の抵抗と CO₂ ガス発生および流れの抵抗の大小は実験結果および解析結果からつぎのように考えることができる。反応前期では、全体的に抵抗は小さいが、Fig. 3 (b) に示すように中心温度は上昇しない。Fig. 15 の計算曲線でも B の部分では反応界面温度は、わずかではあるが下がっている。Fig. 4 (N₂ ガス中での実験) では、反応初期に試料温度が低下している。これらのことから反応前期 (Fig. 15, 16, 19 の B に相当する) では伝熱抵抗の占める割合が、かなり大きいことが予想される。反応後期 (Fig. 15, 16, 19 の D に相当する) の反応界面温度の上昇は未反応球径の減少に伴う反応界面の面積の減少によるものと考えられる。反応界面の面積が減少すると、反応に必要な熱が少なくてすみ、供給される熱量が反応で吸収される熱量を上まわり、反応界面温度が上昇するものと考えられる。生成 CaO 層が厚く

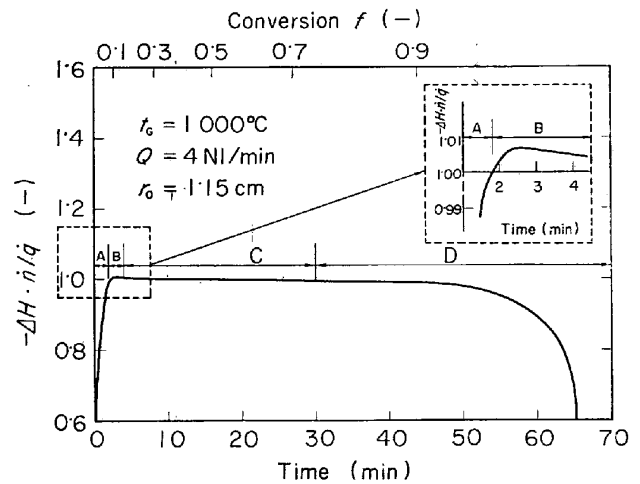


Fig. 19. Relation between $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ and conversion time.

なるため、生成 CO₂ ガスの放出速度が低下し、 p_R が高くなること、熱の供給速度が低下することなどの影響も考えられるが、Fig. 15 の計算値および測定値で反応後期において、反応界面温度が上昇していること、また、Fig. 16 で、反応後期では $p_R - p_G$ より $p_{eq} - p_R$ の値の方が、より増加の傾向にあることからすれば、これらの影響によるものとは考えられない。

Fig. 19 に $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の経時変化を示した。(12) 式において $-\Delta H \cdot \dot{n}$ は反応による吸熱速度であり、この速度は、CO₂ ガス発生および流れの抵抗に支配される。(12) 式の右辺第 2 項が無視できるとき、つまり、試料の温度上昇および下降がないとき、外部からの熱の供給速度 \dot{q} と吸熱速度 $-\Delta H \cdot \dot{n}$ は等しい。 ($-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} = 1$) このとき、熱移動抵抗と CO₂ ガス発生および流れの抵抗の分解速度に及ぼす割合は同じであるとされる。 $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} > 1$ のときは、吸熱速度の方が速く、試料の温度が下降する。このときは、伝熱抵抗が支配的であるとされる。 $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q} < 1$ のときは供給された熱は反応のほかに試料の温度上昇に使用され、吸熱速度は熱の供給速度と比較すると、遅いことから CO₂ ガス発生および流れの抵抗が熱移動抵抗に比べて効果的であるとされる。Fig. 19 の A, B, C, D はそれぞれ Fig. 15, 16 の A, B, C, D に対応している。Fig. 19 に示すように、A の部分では $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値は 1 より小さい。この部分では $p_{eq} - p_R$ および化学反応速度定数 k_c の値が小さいため、分解による吸熱速度が外部からの伝熱速度より小さいため、反応界面温度 t_R が上昇している。B の部分では $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値はわずかであるが 1 より大きい。一方、Fig. 15 の計算曲線の B の部分では t_R がわずかではあるが低下している。C の部分で

は $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値はほとんど 1 に等しいが、1 より減少する傾向が認められる。Fig. 15 の計算曲線の C の部分では t_R はわずかではあるが上昇している。D の部分では $-\Delta H \cdot \dot{n} / \dot{q}$ の値は 1 より小さい。また、Fig. 15 の計算曲線で t_R は上昇している。以上のことから、B の部分では、わずかながら伝熱抵抗が、A、D の部分では CO_2 ガス発生および流れの抵抗が C では双方の抵抗が効果的であることがわかる。

8. 結 言

石灰石球の熱分解反応に CO_2 ガス発生および流れ抵抗熱移動 2 抵抗による混合律速としてモデルを設定し、モデルの適用性ならびに律速過程について検討した結果つぎの知見を得た。

(1) CO_2 ガス発生および流れと熱移動を考慮した本報のモデルは、石灰石球の熱分解反応における分解率ならびに粒子内温度の時間的な変化を十分表現している。

(2) 各過程の抵抗で、おもに、伝熱抵抗および化学反応抵抗が支配的であるが、おのおのの抵抗比は、分解反応の進行とともに変化する。

(3) 伝熱抵抗と CO_2 ガス発生および流れ抵抗の分解速度に及ぼす影響は、反応中期(C)では、ほぼ等しいと言えるが、反応前期(B)では、わずかではあるが伝熱抵抗が、反応初期(A)および反応後期(D)では CO_2 ガス発生および流れ抵抗が大きい。(ただし、A、B、C、D は Fig. 15, 16, 19 の A、B、C、D に対応する。)

(4) 粒子内に温度分布が存在するため、抵抗比が粒子内が等温の場合とは逆に、ガス温度が高い 1000°C および 1050°C で化学反応抵抗が大きくなった。抵抗比は粒子内外の温度分布にも依存することが考えられる。

(5) バルク・ガス温度およびバルク CO_2 ガス圧が一定の場合は、 T_R = 一定とおき、伝熱の式のみ、あるいは CO_2 ガス発生および流れの式のみで解析が可能であるが、軸方向に温度勾配があり、層内各レベルで CO_2 ガス圧が異なるような移動層などの解析に際しては、本研究で示したモデルが有効であろう。

記 号

| | |
|---|-------------------------------------|
| A_0 : 頻度因子 | [cm/sec] |
| C_{CaO} : CaO のモル比熱 | [cal/mol $^\circ\text{K}$] |
| C_{CaCO_3} : CaCO_3 のモル比熱 | [cal/mol $^\circ\text{K}$] |
| f : 分解率 | [-] |
| h : 対流伝熱係数 | [cal/cm 2 sec $^\circ\text{K}$] |
| h_T : 複合伝熱係数 | [cal/cm 2 sec $^\circ\text{K}$] |
| k : 粒子内有効熱伝導度 | [cal/cm sec $^\circ\text{K}$] |

| | |
|---|---|
| k_C : 化学反応速度定数 | [cm/sec] |
| k_S : 生成 CaO 層内 CO_2 ガス permeability | [cm 2 /sec atm] |
| $1/k_H$: 熱移動総括抵抗 | [sec $^\circ\text{K}$ /cal] |
| $1/k_M$: CO_2 ガス発生および流れの総括抵抗 | [sec $^\circ\text{K}$ atm/cm] |
| m_{th} : 熱質量 (thermal mass ⁶⁾) | [cal/ $^\circ\text{K}$] |
| \dot{n} : CO_2 ガス発生(流出)速度 | [mol/sec] |
| p_{AR} : $(p_R + p_S)/2$ | [atm] |
| p_{AG} : $(p_S + p_G)/2$ | [atm] |
| p_R : 反応界面における CO_2 圧 | [atm] |
| p_{eq} : 分解平衡圧 | [atm] |
| p_G : バルク・ CO_2 圧 | [atm] |
| \dot{q} : 熱移動速度 | [cal/sec] |
| R : 気体定数 | [atm cm 3 /mol $^\circ\text{K}$], [cal/mol $^\circ\text{K}$] |
| r : 未反応球の半径 | [cm] |
| r_0 : 粒子半径 | [cm] |
| T_A : $(T_R + T_S)/2$ | [$^\circ\text{K}$] |
| T_B : $(T_S + T_G)/2$ | [$^\circ\text{K}$] |
| T_G, t_G : バルク・ガス温度 | [$^\circ\text{K}$], [$^\circ\text{C}$] |
| T_R, t_R : 反応界面温度 | [$^\circ\text{K}$], [$^\circ\text{C}$] |
| \bar{T}_S : T_R = 一定区間の T_S の平均値 | [$^\circ\text{K}$] |
| T_S, t_S : 粒子表面温度 | [$^\circ\text{K}$], [$^\circ\text{C}$] |
| \dot{V} : 物質移動速度 | [cm 3 /sec] |
| ΔH : 反応熱 | [cal/mol] |
| δ : ガス境膜の厚さ | [cm] |
| ρ_0 : 被分解 CO_2 モル濃度 | [mol/cm 3] |
| ρ_{CaO} : CaO の密度 | [mol/cm 3] |
| ρ_{CaCO_3} : CaCO_3 の密度 | [mol/cm 3] |
| θ : 反応時間 | [sec], [min] |
| ϵ_p : 吸収率 | [-] |
| σ : ステファン・ボルツマン定数 | [1.355×10^{-12} cal/cm 2 sec $^\circ\text{K}^4$] |
| ϕ : 形態係数 | [-] |

文 献

- 1) 田川, 須藤: 電気化学, 26(1958), p. 458
- 2) C. N. SATTERFIELD and F. FEAKES: J. Amer. Inst. Chem. Eng., 5(1959), p. 116
- 3) 杉山, 長坂, 福原, 宮崎: 化学工学, 25(1961), p. 265
- 4) 原: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1179
- 5) 八木, 田村, 靉: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 103
- 6) A. W. D. HILLS: Chem. Eng. Sci., 23(1968), p. 297
- 7) 沢村, 溝口, 花田, 牧野: 鉄と鋼, 53(1967), p. 740

- 8) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK (丹羽, 横川, 中村共訳): 金属熱化学, (1968), p. 346, [産業図書]

討 論

【質問】 東大工 国井大蔵

1) ①で T_R = 一定とした式は, 伝熱のみで考えることを示すものではないか.

2) CO₂ 分圧 vs 温度の關係を用いて熱を物質の同時移動現象として解いた場合, 実測した T_R との比較はどうか.

【回答】

1) ①で T_R = 一定とした式は, 伝熱の式のみで表現すること, あるいは物質移動の式のみでこの現象を表現することを意味する. T_R = 一定の条件が意味することは, 分解による吸熱速度と伝熱速度が等しいということである. T_R = 一定の条件下で, 伝熱の式のみでこの現象を解析することは, 分解による吸熱速度と伝熱速度が等しいという条件下で解析することを意味するので, 熱および物質の移動による混合律速で解析することを意味する. 同様な理由で, 物質移動過程の式でこの現象を表現できる. ここでは, 速度パラメータを決定するために, T_R = 一定と置いた. すなわち, CO₂ ガス発生および流れ過程の速度パラメータを求める場合には, T_R = 一定とし, CO₂ ガス発生および流れ過程の式を使用し, その速度パラメータを決定した. また, 伝熱過程の速度パラメータを求める場合には, T_R = 一定とし, 伝熱の式を使用し, その速度パラメータを求めた.

2) Fig. 16 に示すように, 分解率曲線ほどではないが, 比較的, 界面温度 T_R の計算値と実測値とがよく一致している. 反応後期に, ずれが認められるが, これは

thermal mass が反応界面に集中しているものと仮定したためであろう. しかし, このモデルは, 以前の研究¹³⁾⁶⁾と比較すると, この分解現象をよく表現していると言える.

【質問】 東北大選研 高橋礼二郎

1. 速度定数の温度依存性(活性化エネルギー)はバルク温度中心温度を基準にしたとき大きく異なっているが, 計算においてどちらの値をとられたか.

2. 速度定数の温度依存性は何の温度を基準にするのかその見解を伺いたい.

【回答】

1) 速度パラメータは, バルク・ガス温度を基準とし計算を行なった. また, 同時に, 反応速度定数 k_C を界面温度 T_R の関数, 生成 CaO 層内 CO₂ ガス permeability k_S および粒子内有効熱伝導度 k を $(T_R + T_S)/2$ の関数, ほかにバルク・ガス温度の関数として解析を行ない比較した.

2) 反応は反応界面で起こっており, k_C は反応界面温度の関数とするのが正しいと考えられる. また, 粒子内物質移動は, 温度勾配が存在する場合の物質移動であり厳密には, 熱流との連結を考慮し, driving force として chemical potential を使用して速度式を解かねばならないが, ここでは, 生成 CaO 層内 CO₂ ガス permeability k_S を使用し, $(T_R + T_S)/2$ の関数として取扱った. 粒子内有効熱伝導度 k についても同様である. バルク・ガス温度を基準としても, また, それぞれの温度 (T_R , $(T_R + T_S)/2$) を基準としても, 計算結果はほとんど変わらなかつたので, バルク・ガス温度を基準とした速度パラメータを使用してもよからう.