

석회석의 소성기구

정봉진 · 박용주

한국과학기술원 화학공정연구실

(1985년 10월 17일 접수, 1985년 12월 4일 채택)

Calcination Mechanism of Limestone

Bong-Jin Jung and Yong-Jue Park

*Chemical Processing Laboratory, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Seoul 131, Korea*

(Received 17 October 1985; accepted 4 December 1985)

요 약

석회석의 소성반응은 흡열반응으로써 석회석과 생석회의 반응계면에 뚜렷한 경계면을 형성하면서 석회석의 중심부를 향하여 구형을 유지하면서 진행된다. 석회석의 소성반응은 첫째, 주위의 기체와 석회석 크기 사이의 복사과 대류에 의한 열전달, 둘째 생석회 층에서의 전도에 의한 열전달, 셋째 석회석과 생석회 사이의 계면에서 일어나는 화학반응, 넷째 생성된 생석회층을 통한 CO_2 가스의 외부로의 확산등에 의해 이루어지며 이 속도과정중 생석회층에서의 열전도가 유효단계임을 알았다. 위의 속도과정을 고려하고 미반응핵 모델을 적용하여 석회소성반응에 대한 이론식을 유도하였고 이 이론식에 의해 소성온도, 소성시간 및 석회석의 크기 변화등의 상관관계를 살펴보았다. 석회석의 소성반응에서 반응속도를 시간에 따른 CO_2 무게의 감량으로 표시할때 반응속도는 외부에서 전달되는 온도와 석회석의 분해가 일어나는 온도와의 차에 비례하였으며, 비정상상태법에 의해 600°C 이하에서 석회석 및 생석회의 열전도도를 측정하였다.

Abstract—It has been shown that calcination of limestone is endothermic reaction and takes place on a definite boundary between the undecomposed limestone and the layer of porous lime formed outside it. This boundary moves towards the center of the limestone but remains spherical in shape. The rates of reaction occurring during the calcination of limestone are involved the following four processes.

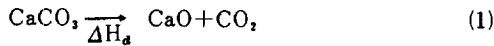
The first two processes are heat transfer between gas and limestone by radiation and convection and conduction of heat in the product layer (lime). The other two processes are chemical reaction in the reaction interface and CO_2 gas diffusion in lime. Especially the rate of reaction was controlled by the conduction of heat in lime.

Applying to the unreacted-core model, rigorous expressions based on heat transfer rate have been derived for the prediction of relations between time required for complete calcination, temperature, and sizes of limestone.

When the rate of reaction of limestone was given by ignition loss weights of CO_2 at any time, it was proportional to the difference between the temperature supplied from the surroundings and the decomposition temperature of limestone. The experimental values of the thermal conductivities of limestone and lime were determined by the unsteady state method in the temperature ranges below 600°C .

1. 서 론

석회석의 소성반응은 다음과 같은 간단한 화학반응식으로 표시된다.



위의 반응은 석회석(High Calcite limestone)의 경우 100% CO₂ 분위기의 상압하에서 분해온도인 898℃ 이상에서만 일어나는 흡열반응으로써 [1] 이 반응에 필요한 반응열(ΔH_d)은 외부에서 공급되어야 한다.

보통 석회석의 소성반응은 다음 네가지의 중요한 속도와과정을 거쳐서 진행되는데 첫째 주위의 기체와 석회석끼리 사이의 복사와 대류에 의한 열전달, 둘째 생석회 층에서의 전도에 의한 열전달, 셋째 석회석과 생석회 사이의 계면에서 일어나는 화학반응, 넷째 생성된 생석회층을 통한 CO₂ 가스의 외부로의 확산이다. 이와같은 단계의 석회소성 반응에 대해서 어떤 과정이 석회석의 반응속도를 결정하는가에 대해서 많은 연구가 이루어졌다.

Ingraham and Marier [2]는 생석회층을 통한 CO₂ 가스의 외부로의 확산이 반응속도를 결정한다고 보았고, Hills [3]는 석회석과 생석회의 계면에 공급되는 열과 계면에서 생석회층을 통해 외부로 전달되는 CO₂의 확산에 의해서 반응속도가 결정된다고 보았으며, Satterfield and Feakes [4]는 석회석의 결정크기가 작은 경우 생석회층에서의 열전달 현상을 석회석의 반응속도에 있어서 유효속단제로 보았다. 또 Narsimhan [5]는 피상의 석회석을 상압하에서 900℃ 이상으로 소성하는 경우 반응속도는 외부에서 공급된 열에 의해 결정된다고 보아 전열유효속으로 취급하고 있다.

본 연구에서는 실험을 통하여 석회석의 소성반응에 있어서 생석회층을 통한 열전도가 유효반응임을 알 수 있었고, 또한, 반응계면(외부 생석회와 중심부의 석회석의 반응계면)의 온도는 석회석의 상압 분해온도인 898℃ 임을 추측할 수 있었다.

2. 이론적 고찰

석회석의 반응기구 [3, 5]를 해석하기 위해서 Fig. 1에 나타난 것과 같은 반경 R인 구형의 석회석을

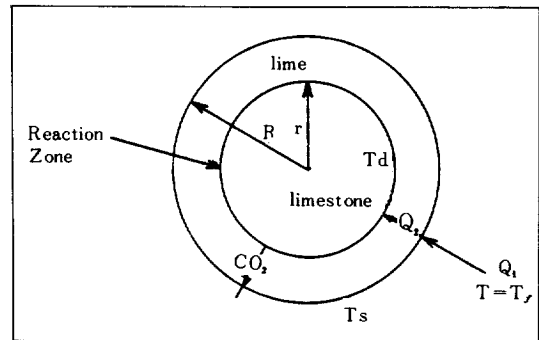


Fig. 1. Decomposition of a sphere of limestone.

외부온도 T_s ($>898^\circ\text{C}$)인 공기속에 넣고 t 시간이 지난후 반경 r 인 내부의 작은 구만이 석회석으로 남아있고 두께 $(R-r)$ 인 그 외곽은 모두 다공성의 생석회로 변화했을 경우를 생각하자.

석회석이 생석회로 변하기 위해서는 식 (1)의 반응에서 분해열이 외부로부터 생석회 표면으로 주로 복사와 대류에 의해 공급되며 이 열량 Q_1 은 다시 생석회층을 전도에 의해 통과하여 석회석과 생석회 계면에 전달되며 바로 이 열전달속도가 석회석의 분해반응속도와 비례한다고 생각할 수 있다.

다시 말해서

$$Q_1 = Q_2 = -\Delta H_r \frac{dM}{dt} \quad (2)$$

위의 식에서

$$Q_1 = 4\pi R^2 h (T_s - T_s) = 4\pi R^2 (h_{rad} + h_{conv}) (T_s - T_s) \quad (3)$$

생석회층내의 열전도 과정에 대해서 유사정상상태를 가정하면

$$Q_2 = k4\pi Rr \frac{(T_s - T_d)}{(R-r)} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \Delta H_d + \Delta H_{co_2} \\ &= \Delta H_d + 0.44 C_{p, co_2} (T_s - T_d) \end{aligned} \quad (5)$$

식 (5)에 있어서 ΔH_{co_2} 의 의미는 온도 T_d 인 반응계면에서 유리된 CO₂가 외계온도 T_s 에 이르는 데 필요한 현열이다.

석회석의 무게감소율 $-\frac{dM}{dt}$ 은 구형인 경우

$$-\frac{dM}{dt} = -4\pi r^2 \rho \frac{dr}{dt} \quad (6)$$

식 (3)과 식 (4)를 T_d 에 대해서 풀면

$$T_s = \frac{krT_a + (R-r)RhT_f}{kr + R(R-r)h} \quad (7)$$

식(7)을 식(4)에 대입하면

$$Q_1 = Q_2 = \frac{4\pi R^2 h (T_f - T_a) r'}{r' + Nu(1-r')} \quad (8)$$

윗 식에서 $r' = \frac{r}{R}$, $Nu = \frac{hR}{k}$ 이다.

식(2)에 식(6)을 대입하고 식(8)과의 연립방정식에서 dt 와 dr 에 대해서 변수분리한 후에 적분하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$t = \frac{\alpha}{6} \{ (2+Nu) + 2(r')^3 (Nu-1) - 3(r')^2 Nu \} \quad (9)$$

윗 식에서 $\alpha = \frac{\rho R \Delta H_f}{h(T_f - T_a)}$ 이다.

식(9)는 소성시간, 소성온도, 석회석의 크기 사이의 상관관계를 나타내고 있으며 석회석이 완전 분해하는데 소요되는 시간 τ 는 식(9)에서 $r' \rightarrow 0$ 이므로

$$\tau = \frac{\rho R \Delta H_f}{(T_f - T_a)} \left(\frac{1}{3h} + \frac{R}{6k} \right) = \frac{\alpha}{6} (2+Nu) \quad (10)$$

식(10)에서 $Nu = \frac{hR}{k}$ 은 주위의 기체와 석회석사이의 전열저항과 석회석내 전도저항과의 관계를 나타내므로,

a) $Nu = 0$ 일때는 $h \rightarrow 0$ 혹은 $k \rightarrow \infty$ 을 나타내므로 이 경우는 주위의 기체와 석회석 사이의 전열이 유효속단계가 되며 이때의 분해시간을 τ_k 라 하면

$$\tau_k = \frac{\rho R \Delta H_f}{3h(T_f - T_a)} \quad (11)$$

b) $Nu = \infty$ 일때는 $h \rightarrow \infty$ 혹은 $k \rightarrow 0$ 을 나타내므로 이 경우는 석회석내의 열전도가 유효속단계가 되며 이때의 분해시간을 τ_k 라 하면

$$\tau_k = \frac{\rho R^2 \Delta H_f}{6k(T_f - T_a)} \quad (12)$$

위의 두가지 유효속단계를 고려한 석회석의 분해 완료시간 τ 은 식(10)에서 다음과 같은 관계를 얻을 수가 있다.

$$\tau = \tau_k + \tau_h \quad (13)$$

3. 실험

3-1. 석회석의 소성실험

앞장에서 유도한 소성기구(calcination mechanism)

Table 1. Chemical analysis of limestones.

Component Number	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
A	55.72	0.166	0.037	0.015	0.112
B	55.86	0.199	0.043	0.012	0.183
C	55.80	0.182	0.030	0.019	0.174

이론의 진위를 밝히고 또 석회소성로의 설계 및 조업에 직접적인 도움을 줄 수 있는 실험자료를 얻기 위해 소성온도, 소성시간 및 석회석의 크기 영향등을 조사하였다.

3-1-1. 석회석의 화학성분

시료는 단양의 광산에서 나오는 석회석을 사용하였으며 석회석의 화학성분은 Table 1과 같으며 CaCO₃ 함량은 99% 이상의 양질의 석회석이다. 측정된 석회석 및 생석회의 밀도는 2.69, 1.58 (g/cm³) 이다.

3-1-2. 실험 변수

실험 변수로는 소성온도, 소성시간, 석회석의 크기를 선정하였고 소성온도는 950℃에서 1100℃까지 변화시켰다. 석회석 크기의 영향을 조사하기 위해서 $D_p = 50$ mm인 시료 3개를 구형으로 성형하여 정육면체 시료의 경우와 비교한 예비실험결과, 초기 소성율에 약간의 오차는 있었으나 초기 소성과정을 거친 후에는 구형 모델에 준하였으며 전반적으로 소성율 특성곡선과 소성 완결시간에는 별로 영향을 미치지 않았다. 따라서 구형의 시료를 가지고 실험하는 것이 바람직하지만, 모든 시료를 구형으로 성형하여 실험을 하는데 어려움이 있어 피상의 석회석을 한면이 2 cm, 3 cm, 5 cm인 정육면체로 성형하여 실험시료로 사용하였다.

3-1-3. 실험 절차

석회소성 실험은 두부분으로 나누어서 하였다. 첫째는 일정한 크기의 석회석을 석회석의 분해온도까지 예열한 후 잠시 시료를 꺼내 그때까지의 석회석의 무게감량을 측정하고 그 후 원하는 소성온도까지 도달시킨후 일정한 시간 간격으로 시료를 잠시 꺼내서 소성온도에 대한 석회석의 소성율을 시간 변화에 대해서 기록하였다. 위의 절차를 소성온도와 석회석 크기를 변화시키면서 반복 실험하였

다. 둘째는 전기로내에 $D_p=50\text{mm}$ 인 정육면체 형태의 석회석 시료 3 개를 넣고 각 소성온도에서 소성실험을 하였다. 소성이 진행되는 동안 시간에 따른 석회석의 미반응핵 크기(r)를 알아보기 위해서 전기로에서 한개의 시료를 꺼내서 그때까지의 석회석의 무게 감량을 측정된 후에 깨어보아 소성되지 않고 남아있는 미반응핵 크기를 측정하였다. 위의 절차를 두번째, 세번째 시료에 대해서 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 소성실험에 사용된 장치는 1200°C 까지 가능한 전기로 (Lindberg Co.) 이다.

3-2. 석회석 및 생석회의 열전도도 측정실험

석회석 및 생석회의 열전도도를 실험적으로 측정하는데 사용된 비정상상태법은 시료의 온도분포가 시간에 따라서 변화하기 때문에 열전달 속도대신에 시료의 한지점에서 온도변화율을 측정함으로써 열확산계수를 결정할 수가 있다. 이때 시료의 열전도도는 시료의 밀도와 비열을 알면 열확산계수에 의해서 구할 수가 있는 것이다.

3-2-1. 시료 제조

석회석의 열전도도 측정에 사용될 석회석 시료는 괴상 형태의 석회석을 $D_p=4.7\text{cm}$ 인 정육면체 형태의 석회석 크기로 가공하였다. 시간이 경과함에 따라 석회석 중심의 온도변화를 측정하기 위해서 석회석 표면에서 중심까지 2mm의 구멍을 뚫어 그곳에 CA (Chromel-Alumel) 선으로 된 열전대를 삽입하고 그 주위를 완전히 밀폐시켜 외부로부터의 열전달을 차단하였다. 이 열전대를 온도기록계에 연결하여 연속적으로 온도변화를 측정할 수 있게 하였다.

석회석의 결정구조가 석회석마다 상이하여 고온으로 유지되고 있는 전기로내에 시료를 넣을 경우 결정구조가 약한 부근쪽에서 석회석의 표면에서부터 내부로 균열이 생긴다. 이 시료를 갑자기 실온으로 유지되고 있는 물속에 담글 경우 석회석의 균열사이로 물이 스며들어 열전대의 접합부분에 물이 닿게 되면 갑자기 석회석 중심의 온도가 100°C 부근으로 하강하는 현상이 일어나서 시간 경과에 따른 석회석 중심의 온도변화를 정확히 측정하기가 어려웠다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 0.5mm 두께의 구리판을 정육면체 형태로 가공하여 구

리판과 석회석 표면사이에 공간이 생기지 않도록 석회석의 표면을 둘러 쌓는다. 구리판을 사용한 것은 구리의 열전도도 ($0.918\text{cal/cm. sec. }^\circ\text{K}$) 가 석회석의 열전도도 ($5.37 \times 10^{-3}\text{cal/cm. sec. }^\circ\text{K}$) [6]에 비하여 훨씬 크기 때문에 구리판과 석회석 표면사이의 공간만 제거하여 주면 실험결과에 거의 영향이 없을 것으로 생각되기 때문이다.

$D_p=4.6\text{cm}$ 인 정육면체 형태의 생석회 시료는 석회석 시료를 950°C 에서 완전소성 시킨 것으로 사용하였다. 생석회의 수화를 방지하기 위해서 석회석과 마찬가지로 0.5mm 두께의 구리판을 사용하여 생석회 표면을 구리판으로 덮고, 생석회 중심에 열전대를 꽂아 온도기록계에 연결하였다.

3-2-2. 실험 방법

석회석 및 생석회 시료를 전기로 속에 넣고 석회석 및 생석회의 중심온도가 일정한 온도 (300°C , 400°C , 500°C , 600°C)에 도달하면 시료를 꺼내어 즉시 물 (17°C 로 유지됨)에 담그고 시간경과에 따라 석회석 및 생석회의 중심온도 변화를 기록하였다. 이때 석회석 및 생석회 표면과 물사이의 막을 제거시켜 시료표면의 온도가 물의 온도와 동일하게 유지될 수 있도록 하였다. 실험온도를 600°C 이하로 한 것은 석회석 및 생석회의 표면을 둘러싸고 있는 구리판이 700°C 이상에서는 녹아버리기 때문이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 소성실험

석회석의 소성은 분해열이 외부로부터 생석회의 표면으로 전달되어 석회석과 생석회의 계면에서 일어나며, 외부로부터 내부로 진행되는 이러한 현상은 단지 주위 온도에만 영향을 받고 석회석 크기나 형태에는 관계없이 각 온도에 대해서 일정한 속도 (constant linear rate)로 진행되며 석회석의 소성 완결 시간 측정은 다음의 두가지 방법으로 정의할 수가 있다.

(a) 원하는 소성온도하에서 시료를 넣고 그 시료가 완전소성 되었을때 까지의 시간을 소성완결시간, θ 로 정의 하거나,

(b) 석회석을 석회석의 분해온도까지 예열한 후 석회석의 분해온도에서 원하는 소성온도까지 도달

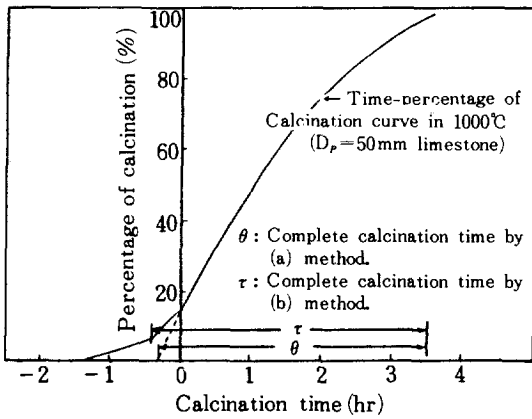


Fig. 2. Comparisons between (a) and (b) method in time required for complete calcination.

할 때의 시간과 그후 원하는 소성온도하에서 석회석이 완전 소성될때 까지의 시간을 합하여 소성완결시간, τ 로 정의할 수 있다.

위의 소성완결시간을 이론소성완결시간과 비교할 때 방법(a)에 의한 것으로 비교함이 타당성이 있으나 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 θ 와 τ 가 거의 동일하기 때문에 방법(b)에 의해 소성완결시간을 측정하였다. 그 이유는 석회석을 로에서 소성할때 상온하에서 석회석이 장입되고 서서히 예열을 받으면서 가열되어 석회석의 분해가 이루어지는 온도하에서 소성이 진행되기 때문에 방법(b)에 의한 소성완결시간 측정이 로에서의 석회석의 소성시간을 예측하는데 보다 타당하기 때문이다.

첫째 실험에서는 석회석 크기에 따라서 시간에 따른 소성율을 온도변화에 대해서 Fig. 3, 4, 5에 표시하였다. 여기에서 소성율은 다음과 같이 정의

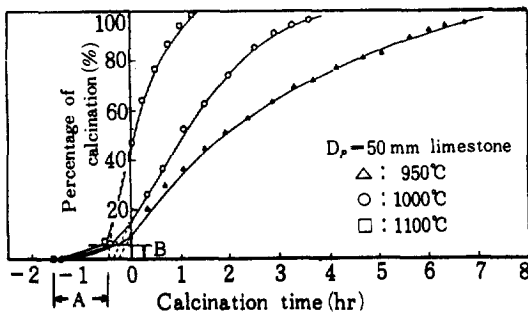


Fig. 3. Time-percentage of calcination curves for various calcination temperatures.

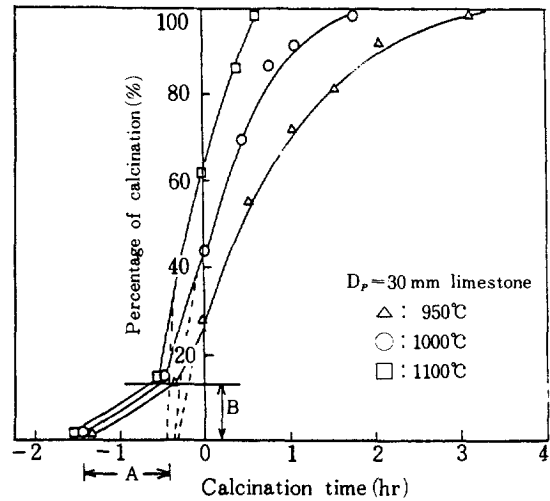


Fig. 4. Time-percentage of calcination curves for various calcination temperatures.

된다.

$$\text{소성율} \% = \frac{\text{소성시 손실된 } CO_2 \text{의 무게}}{\text{석회석중의 } CO_2 \text{ 초기무게}} \times 100$$

위 식에서 소성율 0%라 함은 석회석이 전혀 소성되지 않고 원석 그대로 존재할 때의 CaO 함량을 0으로 놓고 소성율 100%는 석회석이 완전 소성되었을 때의 CaO 함량을 100으로 본 것이다.

Fig. 3, 4, 5에서 시간이 0일때의 소성율은 석

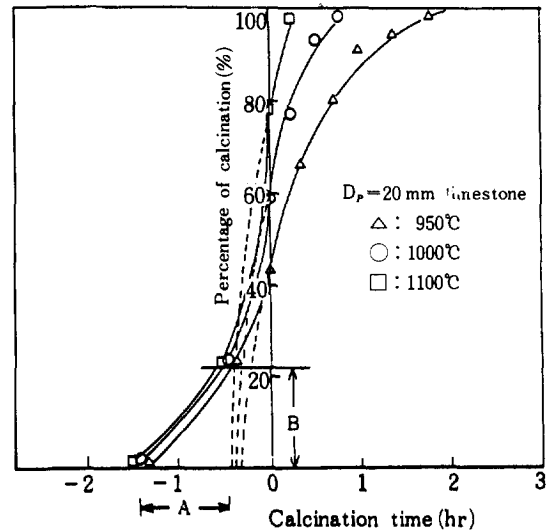


Fig. 5. Time-percentage of calcination curves for various calcination temperatures.

회석이 분해를 시작하여 원하는 소성온도에 도달할 때 까지의 소성된 정도를 나타내는 것이며, 방법 (a)에 의한 소성완료시간, θ 는 소성율 특성곡선을 외삽하여 점선으로 표시된 시간을 합하여 구하였다. Fig. 3, 4, 5에서 A는 상온에서 석회석이 분해되는 온도까지 도달하는데 소요된 시간이며, 이때까지 석회석의 표면에서 일어난 소성율은 B로 표시하였다. 보통 석회석의 분해온도를 900°C 부근으로 알고 있으나 석회석의 결정구조가 석회석마다 모두 상이하며, 석회석이 분해되는 온도는 주위의 CO₂ 농도에 따라 차이가 있고, 또 석회석중에 소량의 MgCO₃가 포함되어 있을 경우 MgCO₃는 석회석의 분해온도보다 훨씬 낮은 온도에서 분해가 일어나기 때문에 [9] B와 같은 결과가 초래될 수 있는 것이다. Fig. 3, 4, 5에서 반응이 진행되는 중반까지는 소성시간에 따라 CO₂의 감량속도는 거의 일정하나 소성이 거의 완료되는 반응 후반에는 미반응 구경이 작아지고 반응계면의 면적이 감소하여서 CO₂ 가스 발생량이 현저히 줄어들므로 소성율 곡선이 직선적으로 변화하지 않았다.

그리고, 석회석의 열분해에 있어서 반응 속도를 시간에 따른 CO₂ 무게의 감량으로 표시하면 반응속도는 외부에서 전달되는 온도와 석회석의 분해가 일어나는 온도와의 차에 비례할 것으로 생각된다.

Table 2. Values of r and calcination time for various calcination temperatures.

Calcination temp. (°C)	Radius of limestone (cm)	Radius of undecomposed limestone, r (cm)	Calcination time reacted at radius (r) of undecomposed limestone (hr)
950	2.5	2.0	3.63
	2.5	1.35	5.33
	2.5	0.65	7.0*
1000	2.5	1.6	2.43
	2.5	1.0	3.58
	2.5	0.4	3.92*
1100	2.5	1.9	1.05
	2.5	1.76	1.35
	2.5	0.75	1.83*

*: Calcination time reacted above 95% calcination.

이의 확인을 위해서 직경이 5 cm인 구 형태의 석회석을 고려하며 실험 시료로는 같은 직경의 정육면체를 준비하였고 실험 결과는 Table 2와 같다.

Table 2의 결과로 석회석의 분해속도를 알아보자. 직경이 50 mm인 구형의 석회석 무게는

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_{\text{CaCO}_3} \quad (14)$$

임의의 시간동안 소성되고 남아있는 소성생성물의 무게(석회석과 생석회 무게)는

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{CaCO}_3} + \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3) \rho_{\text{CaO}} \quad (15)$$

CO₂의 강열감량은 식(14) - 식(15)에서 $F = A - Br^3$ 으로 표시된다.

$$\text{단, } A = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_{\text{CaCO}_3} - \rho_{\text{CaO}})$$

$$B = \frac{4}{3} \pi (\rho_{\text{CaCO}_3} - \rho_{\text{CaO}})$$

F와 소성시간과의 관계를 Fig. 6에 표시하였다. 반응속도를 시간에 따른 CO₂ 무게의 감량으로 표시하면 소성온도(950°C, 1000°C, 1100°C)와 석회석의 분해온도(약 900°C) 차인 ΔT 는 결과적으로 1:2:4의 비율로 석회석의 반응속도에 영향을 미칠 것이다. Fig. 6에서 분해속도의 비는 1:1.87:4.39가 되어 이론분해속도와 실험분해속도의 비가 거의 일치하며 Fig. 6의 실험치를 Fig. 7의 소성율 특성곡

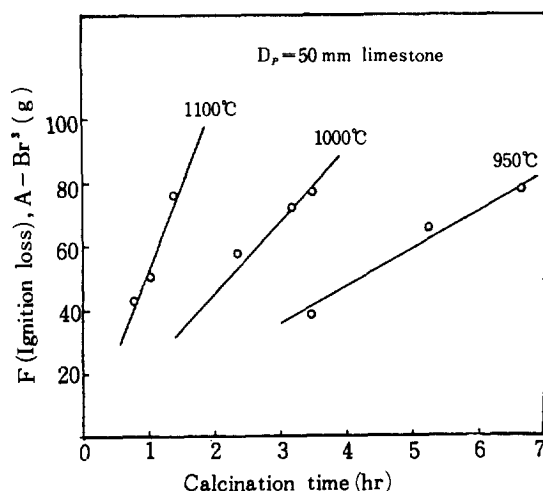


Fig. 6. Ignition loss weights of carbon dioxide with calcination time for various calcination temperatures.

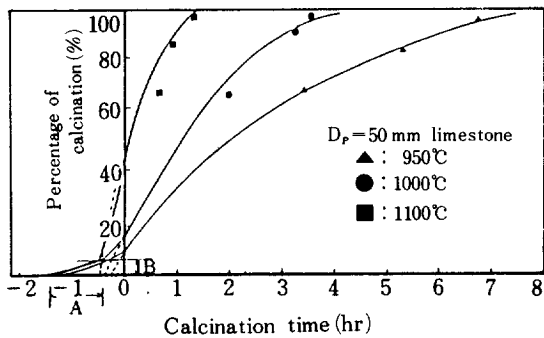


Fig. 7. Time-percentage of calcination curves representing experimental values of calcination rate.

선으로 표시했을때 (Fig. 7에서 ▲, ●, ■로 표시된 점들) 그 경향이 거의 근사함을 보여 주었다.

또 Table 4의 결과에서 알 수 있듯이 석회석의 크기에 따른 소성완결 시간의 비교에서 실험분해속도의 비는 석회석의 크기가 $D_p=50\text{mm}$ 인 경우 1 : 2.14 : 4.10, $D_p=30\text{mm}$ 인 경우 1 : 1.92 : 3.97, $D_p=20\text{mm}$ 인 경우 1 : 1.75 : 3.1이 되어 외부에서 석회석과 생석회의 제면에 전달되는 열전달속도는 석

Table 3. Heat transfer coefficients for various calcination temperatures.

Heat transfer coefficients	Calcination temp. (°C)			
		950	1000	1100
$h \times 10^3$ (cal/cm ² ·sec·°K)		1.02	1.00	1.12

회석의 분해반응속도에 비례한다고 결론지을 수가 있다. 다만 $D_p=20\text{mm}$ 인 경우 그 경향을 약간 벗어나는 것은 Fig. 5에서 알 수 있듯이 석회석의 크기가 작은 경우 분해온도에서 원하는 소성온도까지 도달하는데 상당량의 소성(25% 정도)이 진행되었기 때문이다.

식(13)에 의해서 석회석의 소성완결 시간을 구하려면 식(11)과 식(12)에서 석회석의 소성온도에 대한 열전도도(k) 및 열전달계수(h)를 알아야 한다. 석회석 및 생석회의 온도에 대한 열전도도를 실험적으로 측정하였으며(3-2. 석회석 및 생석회의 열전도도 측정 참조) 이 수치를 이용하여 식(12)에서 τ_k 를 구할 수가 있고, 석회석의 소성완결시간 τ 은 석회석의 크기가 $D_p=50\text{mm}$ 인 경우 소성온도 950°C, 1000°C, 1100°C의 경우에 대해서 Fig. 3의 소성을 특성곡선에서 구하였으며 이 결과를 이용하여 식(11), (12), (13)에서 구한 석회석의 소성온도에 대한 열전달계수를 Table 3에 수록하였다.

석회석의 크기 및 소성온도에 대한 이론적인 소성완결시간은 식(11), (12), (13)에서 계산하여 그 결과를 실험치와 비교하여 Table 4에 수록하고 측정된 소성완결시간은 Fig. 3, 4, 5의 소성을 특성곡선에서 구하였다.

Table 4의 결과는 석회석의 소성완결시간에 있어서 실험치와 이론치가 거의 근사함을 보여주어 석회석 소성시 석회석의 크기와 소성온도를 알면 소성완결시간을 예측할 수가 있는 것이다. 식(10)에서 보면 석회석의 소성완결시간은 석회석의 크기에 따라서 증가하는 경향을 나타내고, 석회석의 소성

Table 4. Comparison of complete calcination time at various sizes of limestone.

Calcination Temp. Limestone size	925°C		950°C		1000°C		1100°C		1200°C	
	A*	B**	A	B	A	B	A	B	A	B
$D_p=50\text{ mm}$	-	14 hr 53 min.	7 hr 30 min.	-	3 hr 55 min.	-	1 hr 50 min.	-	-	1 hr 13 min.
$D_p=30\text{ mm}$	-	7 hr 52 min.	3 hr 30 min.	3 hr 58 min.	1 hr 55 min.	2 hr 5 min.	1 hr	58 min.	-	38 min.
$D_p=20\text{ mm}$	-	4 hr 53 min.	2 hr 5 min.	2 hr 27 min.	1 hr 10 min.	1 hr 17 min.	40 min.	36 min.	-	24 min.

A* : Experimental value B** : Theoretical value

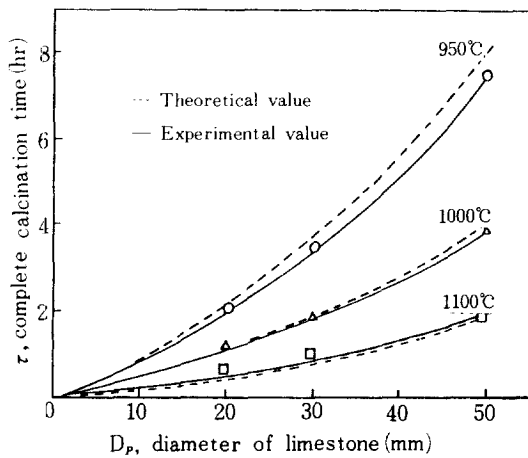


Fig. 8. Time required for complete calcination with calcination temperatures at various limestone sizes.

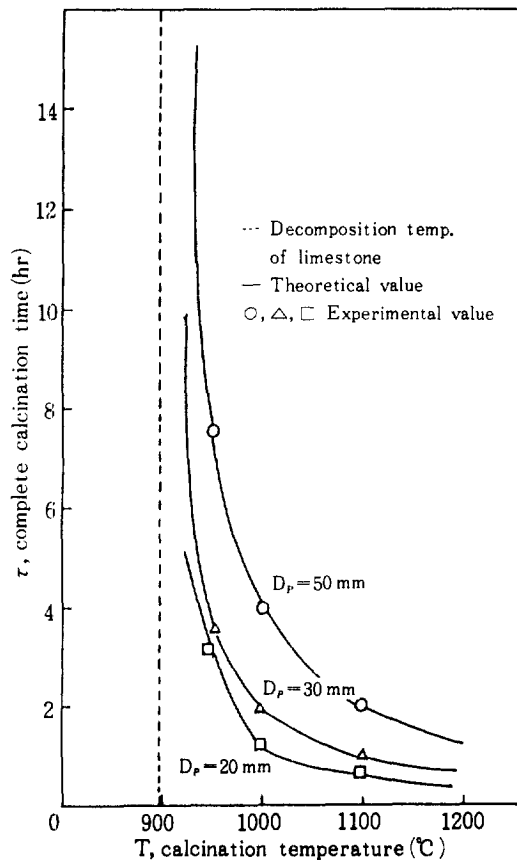


Fig. 9. Time required for complete calcination with limestone sizes at various calcination temperatures.

온도에 대해서 열전도도(k), 열전달계수(h) 및 분해반응열(ΔH_t)이 온도에 대해서 거의 일정하다고 가정할때 반비례하는 경향을 보여주는데 이것은 Fig. 8, 9에서도 잘 알 수가 있다.

4-2. 열전도도 측정

비정상상태법에 의한 석회석 및 생석회의 열전도도 측정은 시료의 중심부에서 시간의 경과에 따라 시료 중심온도의 변화를 기록하여 Schneider[7]가 작성한 Fig. 10의 도표에 따라 석회석 및 생석회의 열전도도를 구하여 Fig. 11에 나타냈다. 석회석의 열전도도는 Fig. 11에 의하면 온도증가에 따라서 약간 증가하는 듯하나 실험에 의한 오차 범위를 생각할때 온도변화에 따라 거의 변하지 않음을 알 수가 있다.

비정상상태법에 의해서 구한 석회석의 열전도도 측정값을 다른 문헌치와 비교하여 볼때 상이한 값을 보여주는 것은 열전도도 측정에 사용된 시료의 성분 및 구조에 차이가 나기 때문이라 생각된다. Fig. 11에 표시한 석회석의 열전도도 수치와 비교하기 위해서 문헌에 발표되어 있는 여러가지 시료의

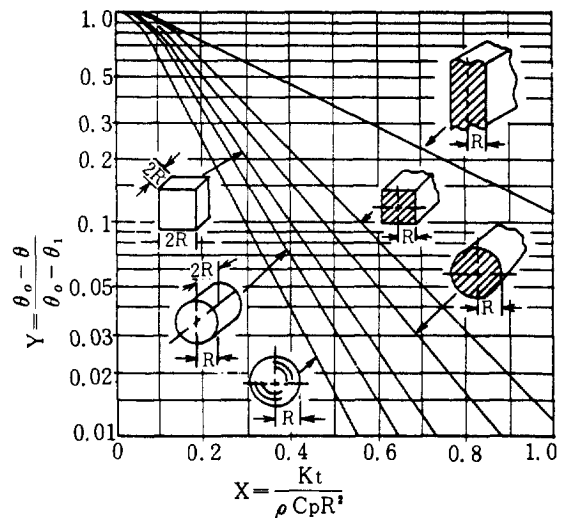


Fig. 10. Temperature θ in the center of spheres and cylinders with length equal to the diameter, cubes, square rods and cylinders with infinite length, and infinite slabs, as a function of the dimensionless group $X = \frac{Kt}{\rho C_p R^2}$ when the surface temperature θ_0 is constant.

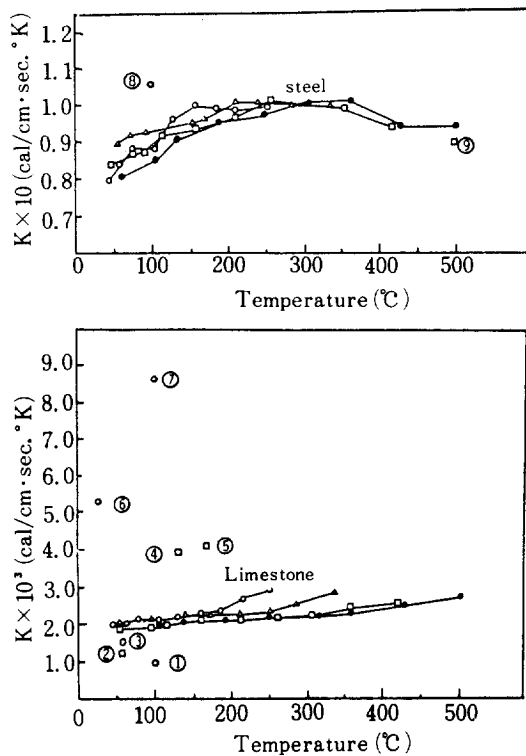


Fig. 11. Thermal conductivities of various samples at various temperatures.

열전도도 수치를 Table 5에 수록하였다.

CaCO_3 의 열전도도 수치가 문헌치마다 상이하어 직접적인 비교가 곤란하기 때문에 비정상상태법에 의해서 구한 석회석의 열전도도 수치의 타당성을 입증하기 위해서 비교적 정확하게 문헌에 나와있는

강철의 열전도도 수치를 실험을 통하여 얻은 강철의 열전도도 수치와 비교하였다. 강철의 열전도도 측정방법은 석회석의 열전도도 측정방법과 동일하게 하였으며 그 결과 강철의 열전도도에 있어서 문헌치와 실험치가 근사함을 보여주어 비정상상태법에 의한 석회석의 열전도도 측정이 타당함을 알 수 있다.

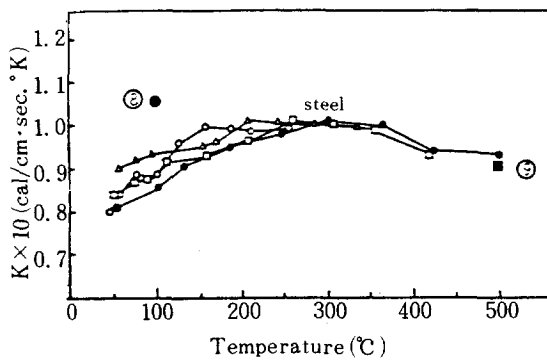
Fig. 12에서 비정상상태법에 의해서 구한 생석회의 열전도도 수치는 온도증가에 따라서 거의 일정하며 다른 문헌치와 비교하여 볼때 약간 높은 경향을 보이지만 문헌치마다 시료의 성분 및 구조에 차이가 나기 때문에 직접적인 비교가 곤란하며 강철의 경우 열전도도 측정값이 문헌치와 비슷하기 때문에 비정상상태법에 의한 생석회의 열전도도 측정이 타당함을 알 수가 있다. Fig. 12에 표시한 생석회의 열전도도 수치와 비교하기 위해서 문헌에 발표되어 있는 여러가지 시료의 열전도도 수치를 Table 6에 수록하였다.

5. 결 론

석회석의 소성반응은 흡열반응으로써 석회석과 생석회의 반응계면에 뚜렷한 계면층을 나타내면서 석회석의 중심부로 소성반응이 진행되는 동안 주위 기체와 석회석 크기 사이의 복사과 대류에 의한 열전달, 석회석과 생석회 사이의 계면에서 일어나는 화학반응 및 생석회층에서의 전도에 의한 열전달, 생성된 생석회층을 통한 CO_2 가스의 외부로의 확산

Table 5. Comparisons of thermal conductivities of various samples.

No.	Temp. Range (°C)	Thermal Conductivities (cal/cm. sec. °K)	Specifications	Ref.
①	100	9.5×10^{-4}	Calcium carbonate	(8)
②	60	1.24×10^{-3}	Marble stone powder, porosity 58.2 %	(8)
③	60	1.45×10^{-3}	Marble stone powder, porosity 46.5 %	(8)
④	130	3.9×10^{-3}	High calcium limestone	(9)
⑤	150~200	4.15×10^{-3}	White marble	(9)
⑥	30	5.3×10^{-3}	Calcium carbonate, natural	(6)
⑦	100	8.52×10^{-3}	Single crystal calcite	(8)
⑧	100	1.06×10^{-1}	Steel (1%C)	(6)
⑨	500	9.1×10^{-2}	Steel (1%C)	(10)



은 석회석의 소성온도, 소성시간 및 크기 변화등의 상관관계를 예측하였다.

그리고 석회석의 열분해에 있어서 반응속도를 시간에 따른 CO_2 무게의 감량으로 표시할때 반응속도는 외부에서 전달되는 온도와 석회석의 분해가 일어나는 온도와의 차에 비례하였다.

비정상상태법에 의해 측정된 석회석 및 생석회의 열전도도는 온도변화(300°C, 400°C, 500°C, 600°C)에 따라 거의 일정하였다.

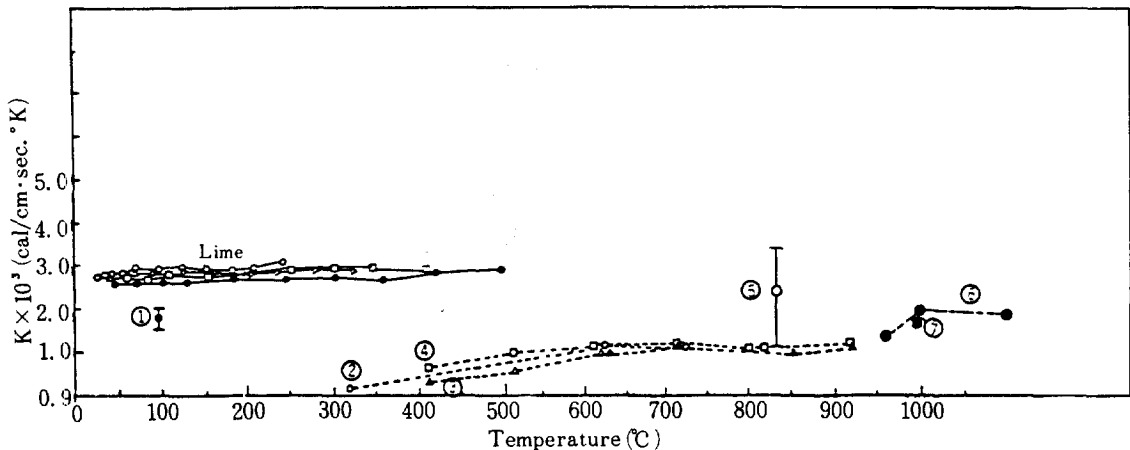


Fig. 12. Thermal conductivities of various samples at various temperatures.

등의 속도과정이 이루어진다. 이 속도과정에 의한 석회석의 분해반응에 있어서 생석회층을 통한 열전도가 유효단계임을 알 수 있었다.

소성반응의 반응기구 및 열전달을 고려하여 석회 소성반응에 관한 이론식을 유도하였으며 이 이론식

NOMENCLATURE

- C_{p, CO_2} : Heat capacity of CO_2 gas [cal/g°k]
 D_p : Diameter of limestone [cm]
 h : Heat transfer coefficient between the

Table 6. Comparisons of thermal conductivities of various samples.

No.	Temp. Range (°C)	Thermal Conductivities (cal/cm. sec. °K)	Specifications	Ref.
①	—	1.75×10^{-3}	Calcium oxide	(9)
②	117~624	$8 \times 10^{-4} \sim 1.05 \times 10^{-3}$	Packed powdered CaO, density 1.86 (g/cm ³)	(8)
③	420~926	$9.33 \times 10^{-4} \sim 1.17 \times 10^{-3}$	Packed powdered CaO, density 1.57 (g/cm ³)	(8)
④	420~926	$9.62 \times 10^{-4} \sim 1.17 \times 10^{-3}$	Second run of the No. ③ specimen	(8)
⑤	830	$2.39 \times 10^{-3} \pm 1.26 \times 10^{-3}$	Calcium oxide	(3)
⑥	960~1100	$1.36 \times 10^{-3} \sim 1.91 \times 10^{-3}$	Calcium oxide	(11)
⑦	1000	1.65×10^{-3}	Calcium oxide	(5)
⑧	100	1.06×10^{-1}	Steel (1% C)	(6)
⑨	500	9.1×10^{-2}	Steel (1% C)	(10)

	outer surface of the limestone and the surroundings	[cal/cm ² .sec.°K]
h_{rad}	Radiation heat transfer coefficient to outer surface of sample	[cal/cm ² .sec.°K]
h_{conv}	Convective heat transfer coefficient to outer surface of sample	[cal/cm ² .sec.°K]
k	Thermal conductivity of porous lime layer	[cal/cm.sec.°K]
M	Mass of limestone	[g]
Nu	Modified Nusselt number ($= \frac{hR}{k}$)	[-]
Q	Heat transfer rate to decomposing limestone	[cal/sec]
R	Radius of limestone	[cm]
r	Radius of the undecomposed limestone	[cm]
r'	Dimensionless parameter ($= \frac{r}{R}$)	[-]
T_f	Temperature of the surroundings	[°K]
T_s	Surface temperature of limestone	[°K]
T_d	Decomposition temperature of limestone	[°K]
t	Time	[hr]
α	$\frac{\rho R \Delta H t}{h(T_f - T_d)}$	[hr]
ρ_{caco_3}	Density of limestone	[g/cm ³]
ρ_{cao}	Density of lime	[g/cm ³]
ΔH_d	Heat of calcination of limestone	[cal/g]
θ	Total calcination time by (a) method	[hr]
τ	Total calcination time by (b) method	[hr]

τ_h	Calcination time at $h \rightarrow 0$ or $k \rightarrow \infty$	[hr]
τ_k	Calcination time at $h \rightarrow \infty$ or $k \rightarrow 0$	[hr]

REFERENCES

1. Johnston, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 938 (1910).
2. Ingreham, T.R.; and Marier, P.: *Can. J. Chem. Engng*, **41**, 170 (1963).
3. Hills, A.W.D.: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 297 (1968).
4. Satterfield, C.N. and Feakes, F.: *AIChE J.*, **5**, 115 (1959).
5. Narsimhan, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 7 (1961).
6. Perry, J.H.: "Chem. Engrs. Handbook," 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1973, p.3-219
7. Schneider, P.J.: "Conduction Heat Transfer," Addison-Wesley, Cambridge, Mass., 1955, p.32.
8. Touloukian, Y.S.: "Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials," TPRC-Purdue Univ., Macmillan Company, vol. 4 (1967), Part I, p. 142, 414, 762.
9. Boynton, R.S.: "Chemistry and Technology of Lime and Limestone," 2nd ed., John Wiley, 1980 p.24, 162
10. F. Aerstlin and G. Street, "Applied chemical Process Design," 2nd ed., Plenum Press, 1980, p. 193
11. Yukiaki Hara, 鉄と鋼, **53**, 1179(1967).