

産地別石灰石から得られた生石灰の脱硫反応性評価指標の開発

今井 勉^{*,**}・神原 信志^{**}・守富 寛^{**}

(*上田石灰製造株式会社, **岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻)

Development of Desulfurization Reactivity Index for Quicklime from Eight Locations

Tsutomu IMAI^{*,**}, Shinji KAMBARA^{**} and Hiroshi MORITOMI^{**}

(*Ueda Lime Co., Ltd., 3751 Akasakacho, Ogaki-shi, Gifu 503-2213;

^{**}Environmental and Renewable Energy Systems Division, Graduate school of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193)

Aim of this paper is to develop an evaluation index of desulfurization reactivity for quicklime calcined limestone that produced from eight different mining in Japan. The quicklime is calcined at 1173 K under air atmosphere, and the desulfurization reactivity is investigated by a fixed bed quartz reactor.

The desulfurization experiments are performed for 120 min at 1173 K under SO₂/N₂ atmosphere. Variation of CaO conversion during reaction obtained for eight different quicklime. Effects of physical and chemical characteristics of limestone or quicklime on CaO conversion are examined. Geological time, thermal conductivity, calcination temperature, crystal grain size, surface area and pore volume are analyzed for an investigation of the evaluation index.

The quicklime having macro-pore over 1 μm shows good desulfurization reactivity. Therefore, CaO conversion, X₁₂₀, is closely connected with total macro-pore volume for over 1 μm, P_{v1.0}. Its correlation coefficient, R², is 0.945. The desulfurization reactivity for various limestone is able to estimate accurately by the evaluation index, P_{v1.0}.

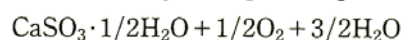
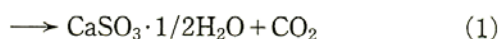
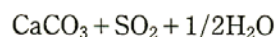
(Received May 6, 2005)

(Accepted Jul. 13, 2005)

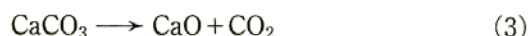
Key words : Limestone, Quicklime, Pore volume, Index, Reactivity

1 はじめに

石炭は世界中に広く分布して存在し、石油に比較してその可採年数が長いこと¹⁾、また供給安定性と経済性を兼ね備えていることから、今後も重要な一次エネルギー源として位置づけられている。石炭はおもに事業用発電プロセスや産業用自家発電プロセスで用いられているが、石炭の燃焼によって排出される窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)の低減が環境対策上必要である。日本の微粉炭燃焼プロセスでは、排煙中のNO_xの除去に触媒脱硝装置が、SO_xの除去に湿式脱硫装置が主に用いられ、酸性雨や健康影響への対策が行われている。湿式脱硫装置は、石灰石スラリーとSO₂を接触反応させ、酸化反応を加えることにより、セッコウとしてSO₂を回収するものである。



一方、流動層燃焼の場合は、炉内に脱硫剤を投入してつぎの反応により炉内脱硫を行う。



最近では、石灰石を直接炉内や排ガスに吹き込む安価な乾式脱硫法も報告されている。これは、ナノメートルサイズの超微粉石灰石を吹き込むと、脱硫率は80%程度まで向上するというものである²⁾。

これらの脱硫反応に必要な石灰石は、古生代シルル

紀から現世のサンゴしょうまで、あらゆる地質年代にわたっているが、主要石灰石鉱山の地質年代の多くは石炭紀からジュラ紀までの地質年代のものである。石灰石は形成された年代の堆積環境、統成作用時の環境、変性作用の度合いなどにより、組成(鉱物組成、化学組成および構成成分)や組織(石灰石結晶粒径、淘汰作用の程度)が大きく異なってくる³⁾。そのため、石灰石の種類によって、脱硫反応性が大きく異なることが経験的に知られている。

脱硫反応性に及ぼす石灰石の種類の影響を調べた研究に Krishnan ら⁴⁾の研究と Laursen ら⁵⁾の研究がある。Krishnan らは、3種の異なる産地の石灰石を用いて H_2S との反応性を熱重量分析により調べ、生成物層での有効拡散係数が3種類の石灰石で異なり、石灰石の種類によって明らかに反応性が異なることを定量的に示している。Laursen らは、産地の異なる9種類の石灰石を用いて SO_2 との反応性を調べ、その反応領域は粒子形態に依存し、Uniform, Network, そして Unreacted core の3構造に分類できることを報告している。しかし、これらの報告では、石灰石の種類による脱硫反応性の違いを定量的に予測評価することは目的としていない。

本研究は、国内産地別の石灰石から得た生石灰の脱硫反応性を評価する指標を開発することを目的として、8種類の石灰石を同一条件下で焼成し、得られた生石灰と SO_2 との反応性を比較検討し、脱硫反応性に及ぼす諸因子について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

日本国内の8か所の石灰石鉱山から採取した石灰石を試料として用いた。本実験に用いた石灰石は、外觀上比較的均一な部位を選んだ。採取した石灰石は、ジョークラッシャーで粉碎した後、JIS 標準ふるいで $2.36\text{ mm} \sim 2.00\text{ mm}$ に粒径を調整した。粒径調整後の石灰石粒子を、高速昇温小型カンタルスーパー炉(共和高熱工業製 C-1)を用いて、空気雰囲気下、昇温速度 $15\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、最終到達温度 1173 K 、保持時間 20 min の条件で焼成し、生石灰粒子の供試試料とした。

表1に石灰石の化学組成を示す。CaO, MgO および強熱減量(Ignition loss)については JIS R 9011 に準じて分析した。 SiO_2 , Fe_2O_3 および Al_2O_3 については、理学電機工業製全自動蛍光 X 線分析装置 System3270 型を用い、検量線法により定量した。石灰石の強熱減量の測定は、熱分析装置(理学電機製 TG-8110 型)にて、空気雰囲気下で室温から 1273 K まで $10\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で昇温させて測定した。

表1より、琉球石灰石を除き、 SiO_2 などの不純分は少なく、CaO の含有率は55%以上で良質な石灰石であることがわかる。MgO は石灰石の種類によって異なるが、とくに琉球石灰石は、MgO のみならず SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 の含有量が他の石灰石より多く、特徴的である。新生代第四紀に形成された琉球石灰石は、固結度や淘汰度が進んでいないためと思われる。

X 線回折測定の結果、各試料ともに主成分はカルサイト($CaCO_3$)であった。琉球石灰石には少量の石英

Table 1 Chemical compositions of limestone samples and geological time.

Sample	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Ig. loss	Geological time	
							Era	Period
A	55.33	0.58	0.05	0.01	0.02	43.53	Paleozoic	Permian
B	55.54	0.63	0.12	0.01	0.04	43.45	Mesozoic	Jurassic
C	55.43	0.82	0.22	0.02	0.02	43.16	Paleozoic	Permian
D	55.02	0.86	0.38	0.04	0.05	43.20	Mesozoic	Triassic
E	55.59	0.42	0.06	0.01	0.01	43.74	Paleozoic	{ Permian Carboniferous
F	55.75	0.41	0.05	0.01	0.01	43.70	Paleozoic	Permian
G	55.55	0.76	0.04	0.03	0.07	43.35	Paleozoic	{ Permian Carboniferous
Ryukyu	50.28	2.19	3.46	0.49	1.10	43.02	Cenozoic	Quaternary

/mass%

が認められた。琉球石灰石以外の試料は、目視観察では空けきが認められず、ち密質な石灰石であった。強熱減量は8種の石灰石間で大きな差異は見られなかった。

2・2 実験装置および方法

図1に実験装置の概略を示す。装置は、電気加熱炉の内部に円筒状の反応管をもつ管状炉とガス供給部、ガス測定部の3つから構成されている。反応管は、内径 $\phi 27$ mm、長さ700 mmの透明石英ガラス製で、反応管の中央部は、生石灰粒子を充填するために内径 $\phi 15$ mmとしている。

まず、試料固定のため反応管中央部に石英ガラスウールを入れ、そこに生石灰粒子1.0 gを充填する。試料充填層付近にK熱電対を設置し、電気加熱炉を1173 Kまで昇温させ10 min保持する。つぎに反応管内部で予熱された反応ガスを導入する。反応ガスは、フローメータで流量を調整した SO_2 ガス(2000 ppm, N_2 balance)と希釈用 N_2 ガスとをろ過板付ろ過器を用いて混合し、流量 $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、濃度1000 ppmに調整した。

出口ガスの SO_2 濃度は、非分散赤外線分析式二酸化硫黄測定装置(堀場製作所製VIA-510)で連続測定した。測定データはデジタル変換し、パソコンで10秒毎に記録した。

2・3 分析方法

石灰石、生石灰および脱硫反応後の粒子の物理化学的特性が脱硫反応性に及ぼす影響を検討するために、X線回折、比表面積測定、細孔容積測定、熱伝導度測定および石灰石結晶径測定を行った。

X線回折は理学電気製Multi Flexを用い、反応後の粒子の結晶構造を同定した。生石灰の比表面積は、窒素吸着によるBET法を用いて測定した(ベックマ

ンコールター製SA-3100型)。生石灰の細孔容積は、ユアサイオニクス製Poremaster-33を用いて水銀圧入法で測定した。なお、細孔容積の計算は、水銀の表面張力と接触角をそれぞれ $480 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ 、 140° とし、圧力は $8.27 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 2.28 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲で測定した。石灰石の熱伝導度の測定はJIS R 1611に準じ、真空理工製TC-7000型を用いて、常温のレーザーフラッシュ法で測定した。石灰石結晶径の測定は、石灰石の表面を研磨した後、落射式顕微鏡を用いて表面を観察した。石灰石結晶径の算出はポイント法⁶⁾を採用し、測定個数350の算術平均を結晶径とした。

2・4 解析方法

生石灰と SO_2 の反応性は、(6)式で求めた CaO の転化率により評価した。反応速度定数は、(7)式で求めた。

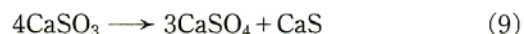
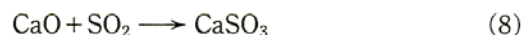
$$Q(t) = \frac{F/V_M \int_0^t (C_m - C_{OUT}) dt}{W_0} \quad (5)$$

$$X(t) = \frac{Q(t)}{Q_0} \quad (6)$$

$$\ln(1 - X(t)) = -kt \quad (7)$$

ここで $Q(t)$ は t 分後の吸収量($\text{mol-SO}_2/\text{g}$)、 Q_0 は理論 SO_2 吸収量($\text{mol-SO}_2/\text{g}$)、 W_0 は反応器に充填した生石灰質量(g)、 F はガス流量($\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)、 V_M はモル容積($\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)、 C_m は反応器入口 SO_2 濃度(-)、 C_{out} は反応器出口 SO_2 濃度(-)、 $X(t)$ は t 分後の転化率(-)、 k は反応速度定数(min^{-1})である。

一般の脱硫反応では酸素が存在するため、(4)式の反応が起こる。この系では産地別の反応性の差異が小さくなり、脱硫反応性の支配因子の検討には適切ではないことが予備実験でわかっているので、ガス中に酸素を含まない(8)、(9)式の反応系で支配因子の検討をした。



この系では、 CaSO_4 と CaS が生成する^{7),8)}。1223 K以下では、 $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 \rightarrow 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$ の反応も起こるが、この反応速度は遅く、 SO_2 生成は無視することができる。反応速度式は生石灰細孔表面で生じる CaSO_3 の一次反応を仮定した。

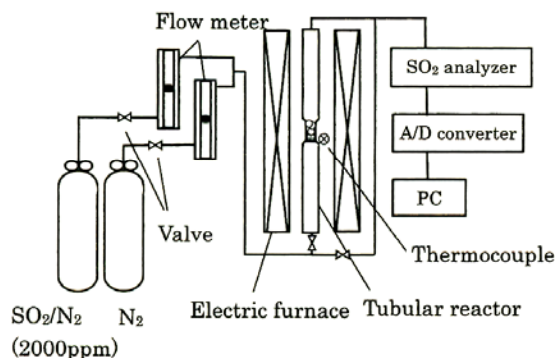


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

3 結 果

3・1 産地別生石灰の脱硫反応性

図2に8種類の生石灰とSO₂との反応率の経時変化を示す。反応開始直後では転化率の差はほとんどないが、時間が経過するにしたがって産地による差があらわれる。本実験では、反応時間120分において8種類の生石灰とそのCaO転化率の差が明確に認められたので、転化率X₁₂₀を比較し、脱硫反応特性の支配因子を探索した。図2の結果から、琉球>C>A>F>D>E>B>Gの順にX₁₂₀が高いことがわかる。

3・2 産地別石灰石の熱伝導率と分解温度

脱硫反応性に及ぼす石灰石種類の影響は、生石灰の物理化学的特性に依存すると考えられる。すなわち、脱硫反応に有効な反応領域(細孔)を生成する生石灰が高い脱硫反応性をもつと考えられる。細孔の生成には石灰石の分解温度が関与していると推定され、その分解温度は熱伝導率が関与していると推定される。そこで、産地別石灰石の熱伝導率と分解温度の測定を行った。結果を表2に示す。

産地による分解温度の違いは、石灰石の結晶粒界や不純分などの影響が考えられる⁹⁾。分解温度は、石灰石間で最大14 Kの差が認められた。

石灰石の熱伝導率のデータは極めて少ないが、文献¹⁰⁾に示されている熱伝導率と比較するとほぼ同じ値であり、妥当な値と思われる。琉球石灰石の熱伝導率は多孔質のため測定不能であった。熱伝導率は、石灰石間で最大0.4 W・m⁻¹・K⁻¹の差が認められた。

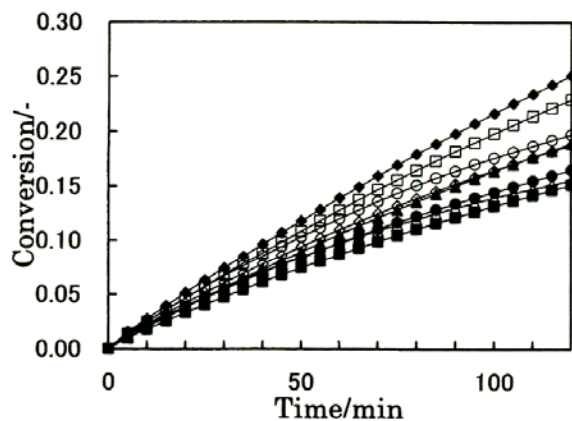


Fig. 2 Variation of desulfurization conversion with reaction time for eight different quicklime.
○: A, △: B, □: C, ◇: D, ●: E, ▲: F
■: G, ◆: Ryukyu

3・3 石灰石の結晶径と生石灰の BET 比表面積、細孔容積

石灰石の結晶径、生石灰の BET 比表面積と細孔容積の測定結果を表3に示す。8種の試料の BET 比表面積は、14.4 m²・g⁻¹ から 19.3 m²・g⁻¹ の範囲にあり、水銀圧入法によって測定した細孔容積は、0.2775 cm³・g⁻¹ から 0.3941 cm³・g⁻¹ の範囲であった。細孔容積は琉球産の生石灰が最大であるが、これは琉球石灰石の不活性成分(SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃)が多いため、石灰石結晶粒界形状が細孔容積に対して大きな影響を与えていると考えられる。また、結晶径が大きいものは細孔容積もある程度大きい。一方、BET 比表面積が大きいものが必ずしも細孔容積が大きいとは限らず、両者に明確な関係はない。

図3に本試験に用いた石灰石表面の顕微鏡写真を示

Table 2 Heat conductivity and decomposition temperature of limestone samples and conversion.

Sample	Heat conductivity /W・m ⁻¹ ・K ⁻¹	Decomposition temperature /K	Conversion, X ₁₂₀ /—
A	2.8	1133	0.197
B	2.9	1127	0.155
C	3.1	1141	0.229
D	3.0	1136	0.187
E	3.2	1138	0.165
F	3.1	1135	0.189
G	3.0	1132	0.151
Ryukyu	ND	1139	0.251

Table 3 Crystal grain size of limestone and BET specific surface area and pore volume of calcinated limestone.

Sample	Crystal grain size (Limestone) /μm	BET specific surface area (Calcinated limestone) /m ² ・g ⁻¹	Pore volume (Calcinated limestone) /cm ³ ・g ⁻¹
A	6.7	16.7	0.2819
B	7.9	16.9	0.3167
C	42.2	19.3	0.3515
D	7.1	17.3	0.3185
E	7.7	15.8	0.2775
F	33.7	14.4	0.3309
G	7.3	19.3	0.3058
Ryukyu	ND	17.0	0.3941

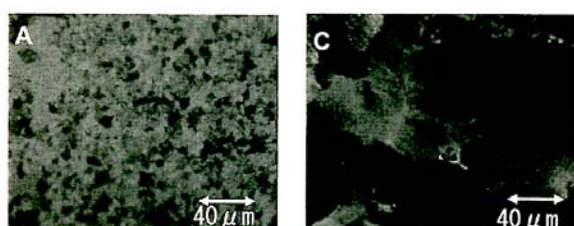


Fig. 3 Difference in crystal grain size of raw limestone samples A and C.

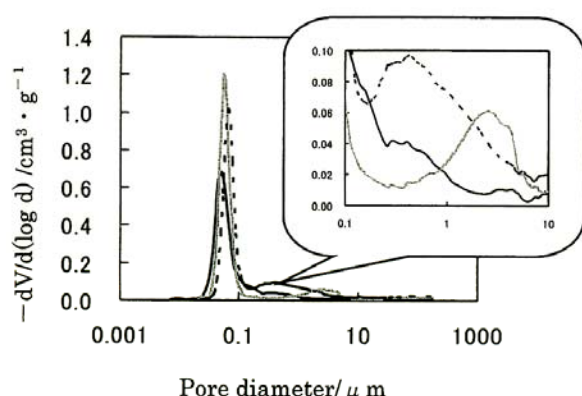


Fig. 4 Pore size distributions of calcined limestone B, C and Ryukyu.
— : B, --- : C, : Ryukyu

す。石灰石 A は結晶径が細かく、ち密質な石灰石であった。一方石灰石 C は結晶径が石灰石 A に比較して約 5 倍大きく、粗晶質的な石灰石であった。

3・4 生石灰の細孔分布

生石灰 B, C と琉球の細孔分布を図 4 に示す。これらの細孔分布はおおむね $0.07 \mu\text{m}$ 付近に主なピークを有する。細孔分布を詳細に比較すると、生石灰 B は $0.07 \mu\text{m}$ 付近にのみピークが見られるのに対し、生石灰 C は $2 \mu\text{m}$ 付近にもピークを有する。また、琉球は $0.07 \mu\text{m}$ 付近と $0.5 \mu\text{m}$ 付近にピークをもち、生石灰 B と C、琉球はそれぞれ異なる細孔分布を有していることがわかる。

4 考 察

4・1 石灰石地質年代の影響

日本の石灰石の多くは、海中生物たとえば石灰藻、軟体動物、有孔虫、サンゴ、カイメン動物、ウミユリなどの遺骸から構成されている。これらの遺骸は堆積後、続成作用や変性作用を受け岩石化される。本実験で用いた石灰石は、古生代シルル紀から新生代第四紀まであらゆる地質時代にわたっており、これらが生石

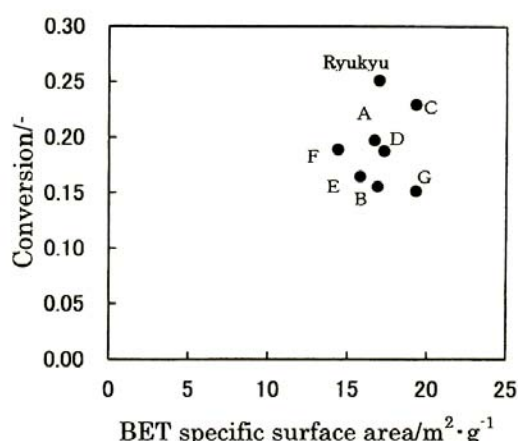


Fig. 5 Relationship between BET specific surface area and conversion, X_{120} .

灰の特性に影響を及ぼすものと推定した。

しかし、地質年代が古いと X_{120} は低く、地質年代が新しいと X_{120} が高くなるものもあれば、地質年代が新しくても X_{120} が低いものもあり、地質年代と X_{120} との間には明確な相関はない。

4・2 分解温度の影響

石灰石の焼成により生成する生石灰の結晶は、炭酸ガスの放出により空けきが形成されることで脱硫反応性は高くなる。しかし、石灰石自身の分解温度と焼成温度(本実験では 1173 K)の差が大きくなると、生石灰の結晶がお互いに融着し大きくなり、反応性は徐々に低くなる。したがって、石灰石の分解温度が低いほど脱硫反応性は低下するものと推定される。表 2 の分解温度と X_{120} の相関をとると強くはなく、生石灰の脱硫反応性を評価する指標として適当ではない。

4・3 BET 比表面積の影響

生石灰と SO_2 の反応は、気相の SO_2 と生石灰表面および細孔表面との気固反応であり、生石灰の比表面積が反応性を支配すると考えることは妥当である。Borgwardt¹¹⁾ らは、生石灰の N_2 -BET 比表面積と CaO 転化率について検討し、生石灰の N_2 -BET 比表面積が大きいほど転化率が高まると報告している。

図 5 に BET 比表面積と X_{120} の関係を示す。両者の間には相関は認められない。これは、脱硫反応により生石灰表面に反応生成物が生じ、反応途中で有効な生石灰面積が急激に減少することが要因として考えられる。これより、産地別の脱硫反応性を表す因子として、BET 比表面積も適当ではないことも明らかとなった。

4・4 細孔容積の影響

つぎに、細孔容積と X_{120} との関係を図 6 に示す。

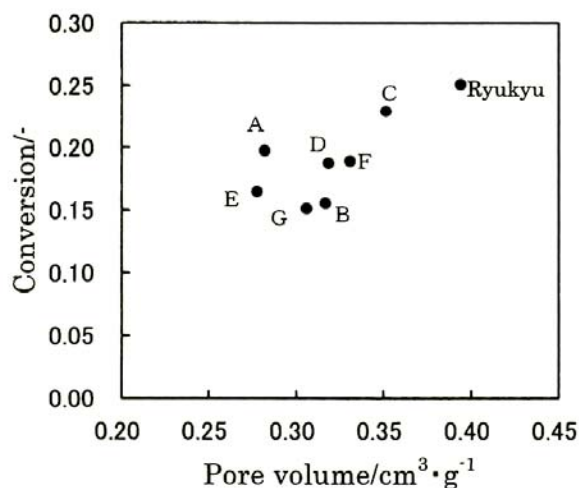


Fig. 6 Effect of pore volume of eight different quicklime on conversion, X_{120} .

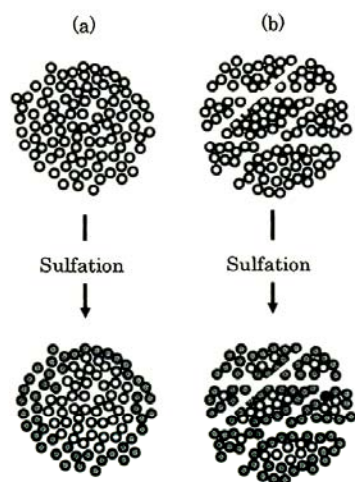


Fig. 7 Schematic diagram of sulfation of two types of sulfated quicklime particle⁵⁾.

- (a) : Unreacted core model
 (b) : Network model
 ○ : CaO, ● : CaSO₄

生石灰の細孔容積が大きいほど転化率が高くなる傾向がわかるものの、細孔容積と転化率の関係は良好であるとはいえない。図4に示したように、生石灰にはさまざまな径の細孔があり、またこれらの細孔は複雑な構造になっていると考えられる。したがって、細孔容積のみならず細孔の構造も転化率に影響を及ぼしているものと考えられる。

4・5 細孔の構造形態の影響

ここで、本実験における反応機構を、細孔の構造形態(morphology)を考慮した反応モデル⁵⁾(図7)で考察する。図4で示した生石灰Bのように小さな径の細

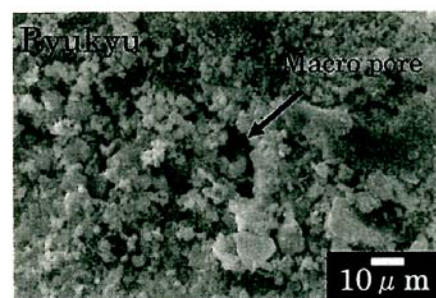
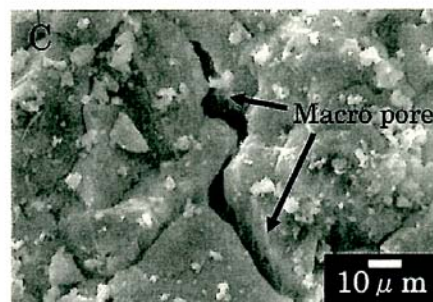
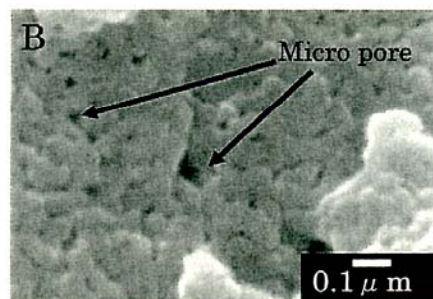


Fig. 8 Surface image of several quicklime by SEM.

孔が多い生石灰粒子は、図7(a)に示すとおり、反応生成物が小さな細孔を閉塞し、生石灰中心部に未反応核ができるため(unreacted core 構造と呼ばれる)、転化率は低くなったと考えられる。一方、図4中の琉球のように、大きな径の細孔を有するものは、反応生成物による細孔の閉塞が起こりにくいことに加え、大きな細孔に接する小さな細孔(図7(b): Network 構造と呼ばれる)も反応に寄与するため、転化率は高くなると考えられる。

生石灰のB, C, 琉球の表面をSEMで観察した結果を図8に示す。 X_{120} が低い生石灰Bの表面は、細孔径0.1 μ m程度の細孔が多く、ち密な構造となっている。一方、 X_{120} が高い生石灰Cの表面は1 μ m以上の細孔が多く観察され、Network 構造を形成しているものと推定できる。琉球においても1 μ m以上の細孔が観察された。すなわち、細孔の構造形態が転化率に大きく影響しており、Network 構造が発達してい

る生石灰ほど転化率が高くなると考えることができる。

4・6 細孔の構造形態の評価

図6の結果を細孔の構造形態の観点で考察すると、転化率が高い生石灰Cと琉球はNetwork構造が発達しているが、それ以外の転化率の低い生石灰、とくにB, E, GはNetwork構造が少ないと考えられる。そこで、Network構造が発達している生石灰CとNetwork構造の少ない生石灰Bの細孔分布を比較すると(図4)、Cは細孔径 $1\mu\text{m}$ 以上に特徴的なピークをもつことがわかる。したがって、 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔がNetwork構造を発達させるものと評価できる。

図9に、細孔径 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積($P_{v1.0}$)と転化率との関係を示す。両者の相関係数は $R^2=0.893$ で、強い相関を示す。また、細孔分布をおもに支配している $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔容積と転化率との関係を図10に示すが、両者に相関はない。すなわち、細孔の構造形態において、細孔径 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積を用い

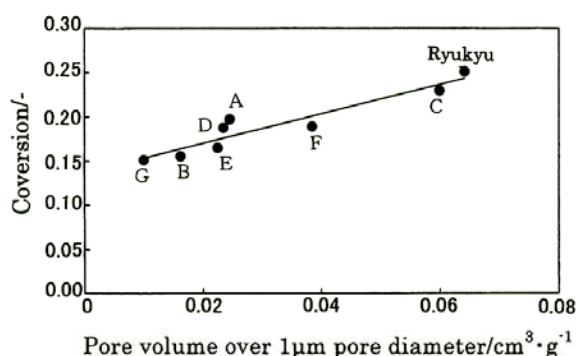


Fig. 9 Correlation of conversion, X_{120} , with pore volume over $1\mu\text{m}$ pore diameter.

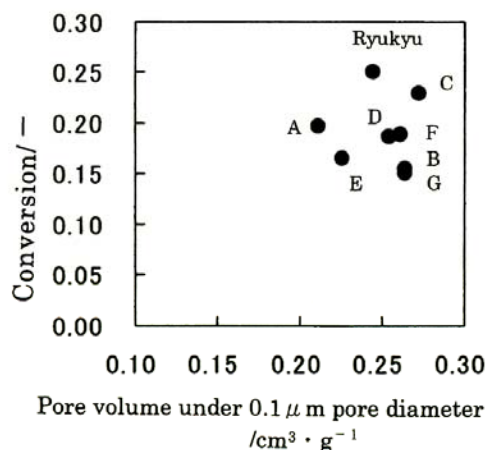


Fig. 10 Correlation of conversion, X_{120} , with pore volume under $0.1\mu\text{m}$ pore diameter.

ることで転化率を評価することができる。

4・7 転化率変化の予測

図11に $1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積と反応速度定数 k の関係を示す。図9と同様に $R^2=0.945$ と強い相関が得られる。したがって、図11の関係から反応速度定数 k が予測でき、(7)式により図2の転化率変化を予測できることになる。すなわち、どの産地の石灰石であっても、それを焼成してえられる生石灰の $P_{v1.0}$ を測定することにより、脱硫反応性を予測できる。

5 結 論

8種類の産地別石灰石を用いて、同一条件下で焼成した生石灰の脱硫反応性を調べ、反応時間120分におけるCaO転化率 X_{120} を支配する因子を探索し、以下のことを明らかにした。

- 1) 8種の生石灰の X_{120} は大きく異なる。
- 2) 石灰石地質年代は X_{120} の相関が低く、評価指標として不適切である。
- 3) 物理的因子である熱伝導率、分解温度、BET比表面積、細孔容積と X_{120} の相関は低く、評価指標として不適である。
- 4) 細孔の構造形態を考慮した反応モデルおよび生石灰の表面観察により、Network構造をもつ細孔が X_{120} を支配するものと考えられる。
- 5) 焼成した生石灰の細孔分布比較より、Network構造の発達は、細孔径 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積($P_{v1.0}$)によって評価できることがわかった。
- 6) $P_{v1.0}$ と X_{120} は良好な相関を示した。また、 $P_{v1.0}$ は反応速度定数 k とも強い相関を示した。焼成

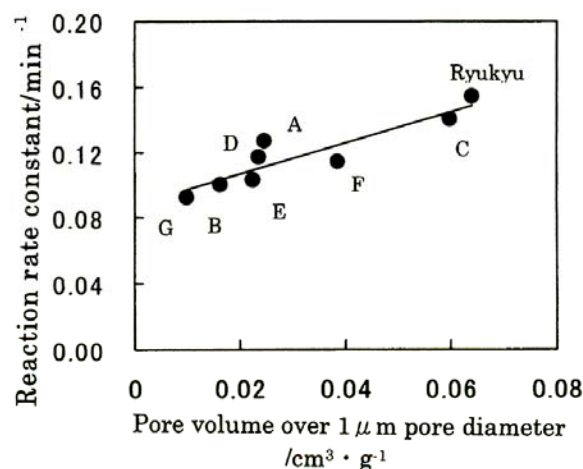


Fig. 11 Relationship between pore volume over $1\mu\text{m}$ pore diameter and reaction rate constant.

した生石灰の $P_{v1.0}$ を測定することにより、様々な産地の石灰石の脱硫反応特性を予測することができる。

文 献

- 1) BP 統計 2002, OECD/NEA-IAEA 「URANIUM2001」.
- 2) 定方正毅, 山本 宏, 原野安土, 金 熙濬, 化学工学シンポジウムシリーズ, 21 世紀をめざす石炭利用技術, 化学工学会, (1995) p. 217.
- 3) 石灰石鉱業協会, “日本の石灰石”, (1983).
- 4) S. V. Krishnan, S. V. Sotirchos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1444 (1994).
- 5) K. Laursen, W. Duo, J. R. Grace, J. Lim, *Fuel*, **79**, 153 (2000).
- 6) 公文富士夫, “新版碎屑物の研究法”, 地学団体研究会, (1998) p. 184.
- 7) 日本石灰協会, “石灰ハンドブック”, (1992).
- 8) E. W. Dewing, F. D. Richardson., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 611 (1959).
- 9) V. J. Azbe, *Rock Products*, **6**, 108 (1955).
- 10) 石灰石鉱業協会, “日本の石灰石”, (1983).
- 11) R. H. Borgwardt, K. R. Bruce, *AIChE J.*, **32**, 239 (1986).