流通式回転円筒型反応装置による炭酸鉛粉粒体の熱分解*

古 茂 田 暲 三** 西 泰 英**

Thermal Decomposition of Lead Carbonate Particles
Flowing through a Rotary Cylinder

by

Ryozo KOMODA and Yasuhide NISHI

(Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama)

The continuous thermal decomposition of solid particles are often carried out in a rotary kiln. Fractional decomposition of a given sample may be estimated upon the appropriate mathematical expressions based on a hypothetical model of the reactor system.

Hereunder is given a brief statement of an iterative and stepwise method which has been adopted in calculation of the overall conversion of the thermal decomposition of lead carbonate particles flowing through a rotary cylinder. In framing the mathematical expressions to estimate the overall conversion of the sample, two items have been taken into consideration, a hypothetical model of the reactor system in which the reactor is assumed as consisting of a number of differential elements on one hand, and on the other, the temperature profile and residence time distribution of the sample in the cylinder. The rate of thermal decomposition obtained by the isothermal batch decomposition runs has also been utilized as data in the present estimation of the fractional decomposition. During the calculation procedure in the present study, the effect of partial pressure of carbon dioxide in the reactor has constantly been taken into account. The experiments were conducted to verify the above mentioned estimation of the overall conversion of the material. The comparison of the estimated overall conversion of lead carbonate particles in the cylinder with the result of its experiments amply shows that the above mentioned method is an effective approach to the estimation of the said overall conversion. The detailed process of the calculation and estimation will, however, be deferred to a separate paper.

(Received Feb. 25, 1971)

1 緒 言

流通式回転円筒型反応装置を用いて粉粒体を連続的に熱処理する場合、反応装置系のモデル化を行なって粉粒体の総括熱分解率を推算することができる。本文では、等温回分式熱分解実験データ¹⁾²⁾に基づいて行なった炭酸鉛粉粒体の総括熱分解率の計算例について簡単に紹介する。

2 熱分解速度式および平衡解離圧

窒素（または空気）気流下、1気圧¹⁾での炭酸鉛粉粒体の等温回分式熱分解では、ある条件下では分解率 X 対時間 t の関係はつぎのように表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq X \leq 0.5 \text{ のとき} \\ 1 - (1 - 2X)^{1/3} = k_1 t \\ 0.5 < X \leq 1 \text{ のとき} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$2X - 1 = k_2(t - t_{c1})$$

ただし、

$$t_{c1} = \frac{1}{k_1} \quad (2)$$

ここで、 k_j ($j=1, 2$) については¹⁾

$$k_j = k_{j,0} \exp \left[-\frac{DE_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{j,0}} \right) \right] \quad (P=0) \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} DE_1 &= 25.1 \times 10^3 \\ k_{1,0} &= 0.042 \\ 1/T_{1,0} &= 1.91 \times 10^{-3} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} DE_2 &= 30.1 \times 10^3 \\ k_{2,0} &= 0.031 \\ 1/T_{2,0} &= 1.63 \times 10^{-3} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

また、 k_j におよぼす二酸化炭素ガス分圧 P の影響については近似的に、²⁾

$$k_j = k_{j,0} P_{ej} (1 - P/P_{ej}) \quad (6)$$

* 原稿受理 昭和46年2月25日

** 正 会 員 愛媛大学工学部 松山市文京町

ただし、

$$\left. \begin{array}{l} T = \text{constant} \\ 0 \leq P/P_{ej} \leq 0.1 \end{array} \right\} \quad (7)$$

P_{ej} の温度依存性は Clausius-Clapeyron 式と同型の式で表わすことができ、定数については実測値を用いると、

$$P_{ej} = P_{ej,0} \exp \left[-\frac{\Delta H_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{j,0}} \right) \right] \quad (P=0) \quad (8)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_1 = 24.5 \times 10^3 \\ P_{e1,0} = 0.56 \\ 1/T_{1,0} = 1.91 \times 10^{-3} \end{array} \right\} \quad (9)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_2 = 29.5 \times 10^3 \\ P_{e2,0} = 0.28 \\ 1/T_{2,0} = 1.63 \times 10^{-3} \end{array} \right\} \quad (10)$$

3 計 算 式

流通式回転円筒型反応装置内における炭酸鉛粉粒体の総括熱分解率推定のため、つぎの仮定を設ける。

- (1) 系は定常状態にある。
- (2) 回転円筒は Fig. 1 に示すような微小部分のあつまりからなり、この微小部分内では諸条件は一定で平均値でもって代表できる。
- (3) 流通式回転円筒の微小部分では等温回分式熱分解実験による前記諸式がなり立つ。
- (4) 任意の滞留時間をもつ粒子群の各微小区間内滞留時間はそれぞれ等しい。
- (5) 回転円筒内のガスについては理想気体の状態方程式がなり立つ。

Fig. 1. Mathematical model of the reactor.

これらの仮定や Fig. 1 のようなモデル化に基づくと、つぎのような関係式が導かれる。

$$\left. \begin{array}{l} \Delta Z = Z_m - Z_{m-1} = \Delta L / L = 1/M \\ Z_0 = 0 \\ Z_M = 1 \end{array} \right\} \quad (11)$$

回転円筒内滞留時間が τ_i であるような粒子群 i の第 m 微小区間内における滞留時間 $\Delta \tau_{i,m}$ は、

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \tau_{i,m} = \tau_i (Z_m - Z_{m-1}) = \tau_i / M \\ \Delta \tau_{i,m} = \Delta \tau_{i,m-1} = \dots = \Delta \tau_{i,1} \end{array} \right\} \quad (12)$$

微小区間内における粒子群の平均温度 $\bar{T}_m$ 、平均二酸化炭素ガス分圧 $\bar{P}_m$ 、および二酸化炭素ガス分圧増分 ΔP_m はそれぞれ、

$$\bar{T}_m = (T_{m-1} + T_m) / 2 \quad (13)$$

$$\bar{P}_m = (P_{m-1} + P_m) / 2 \quad (14)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta P_m = P_{m-1} - P_m \\ P_M = 0 \end{array} \right\} \quad (15)$$

$$\Delta P_m = \frac{W(X_m - X_{m-1})}{M P_b \text{CO}_3} \cdot \pi / \left(\frac{\pi V_m}{R T_m} + \frac{W(X_m - X_{m-1})}{M P_b \text{CO}_3} \right) \quad (16)$$

回転円筒出口における炭酸鉛粉体試料の総括熱分解率 X_M は、

$$X_M = \sum_{m=1}^M (X_m - X_{m-1}) = \sum_{m=1}^M \sum_{i=0}^{\infty} C_i (x_{i,m} - x_{i,m-1}) \quad (17)$$

ただし、

$$\left. \begin{array}{l} X_m = \sum_{i=0}^{\infty} C_i x_{i,m} \\ X_0 = 0 \\ x_{i,0} = 0 \end{array} \right\} \quad (18)$$

また、滞留時間 τ_i の粒子群が第 M 区間を通過した直後における熱分解率 $x_{i,M}$ は、

$$x_{i,M} = \sum_{m=1}^M (x_{i,m} - x_{i,m-1}) \quad (19)$$

なお、本文においては「総括」という語で「全粒子群についての平均」、すなわち、

$$\sum_{i=1}^{\infty} C_i x_i$$

の意味を表わすものとする。

ここで、(19)式に(1)、(2)式を代入して整理すると、

$$x_{i,M} = \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{\tau_i}{M} \sum_{m=1}^M k_{1,m} \right)^3 \right] \quad (20)$$

(ただし、 $0 \leq x_{i,M} \leq 0.5$)

$$\begin{aligned} x_{i,M} &= \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{\tau_i}{M} \sum_{m=1}^M k_{1,m} - \tau'_{i,n} k_{1,n} \right)^3 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\tau_i}{M} - \tau'_{i,n} \right) k_{2,n} + \frac{\tau_i}{M} \sum_{m=n+1}^M k_{2,m} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{\tau_i}{M} - \tau'_{i,n} \right) k_{2,n} + \frac{\tau_i}{M} \sum_{m=n+1}^M k_{2,m} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

(ただし、 $0.5 < x_{i,M} \leq 1$)

$$x_{i,M} = 1 \quad (22)$$

(ただし、

$$\left(\frac{\tau_i}{M} - \tau'_{i,n} \right) k_{2,n} + \frac{\tau_i}{M} \sum_{m=n+1}^M k_{2,m} > 1 \Big)$$

ここで、

$$0 \leq \tau'_{i,n} < \tau_i / M \quad (23)$$

$$x_{i,n-1} \leq 0.5 < x_{i,n} \quad (24)$$

したがって、流通式回転円筒型反応装置を用いた炭酸鉛粉粒体の熱分解処理における熱分解率は、円筒内試料温度分布および滞留時間分布と(3)~(24)式から電子計算機による反復逐次計算により推算することができる。その計算手順については Fig. 2 のフローチャートで示した。

4 計 算 例

Fig. 2. Flow chart of calculation procedure.

Fig. 3. Typical residence time distributions of the sample in the rotary cylinder.

Fig. 4. Typical profiles for the sample temperature measured and the overall conversion predicted.

流通式回転円筒型反応装置内における炭酸鉛粉粒体試料の滞留時間分布および (Fig. 3 のデータで代表) Fig. 4(a) に示した試料の温度分布を用い, 前記の計算法により円筒内試料の総括熱分解率を計算した例が

Fig. 5. Comparison of predicted and experimental overall conversions.

Fig. 6. Schematic drawing of the experimental apparatus.

Fig. 4(b) である。図中に示した回転円筒出口における総括熱分解率の実測値は計算値とよく一致している。

Fig. 5 は同様の計算による円筒出口総括熱分解率の計算値と実測値との比較図であり, これら二つの値の間にはかなりよい一致がみられる。このように, 流通式回転円筒型反応装置による炭酸鉛粉粒体の熱分解では基本的には本文の計算法で熱分解率の推算ができると考えられるが, 詳細については原報において考察を行っている。

なお, 実験に用いた流通式回転円筒型反応装置の概略は Fig. 6 に示したようなものであり, 試料の熱分解率の決定は熱天びんを用いた熱重量分析法により行なった。また, 粉粒体試料の回転円筒内滞留時間分布は, トレーサー粒子 (リサーチ粉末) を定常運転中の円筒内に瞬間的に投入して排出試料を分析することにより決定した。

(昭和45年11月16日 第8回粉体に関する討論会にて講演)

Nomenclature

C : Fractional tracer output in terms of the initial pulse tracer input, dimensionless
 ΔE_j : Activation energy for the j th process, cal/

*1 古茂田 瞭三, 西 泰英, 未発表.

- g-mol
- F_i : Fractional decomposition, or conversion, for the j th process, dimensionless
- ΔH_j : Heat of reaction for the j th process, cal/g-mol
- I : Residual fraction of the tracer in a cylinder, dimensionless
- k_j : Proportional constant for the j th process, 1/min
- k'_j : Proportional constant for the j th process in Equation (6), 1/(min atm)
- L : Length of the decomposition zone in the cylinder, cm
- M : Number of the differential elements of the cylinder
- M_{PbCO_3} : Formula weight of lead carbonate, g/g-mol
- N : Rotating speed, 1/min.
- P : Partial pressure of carbon dioxide in a gas stream, atm.
- P_{ej} : Dissociation pressure of the solid-gas system relating to the j th process, atm.
- R : Gas law constant = $1.987 \text{ cal}/(\text{g-mol } ^\circ\text{K}) = 0.08206 \text{ l atm}/(\text{g-mol } ^\circ\text{K})$
- T : Temperature of the sample, $^\circ\text{K}$
- T_c : Temperature of the sample, $^\circ\text{C}$
- t : Decomposition time, min
- t_j : Time required for the decomposition for the j th process, min
- t_c : Time required for the completion to the decomposition of the first process, min
- V : Gas flow rate, l/min
- W : Feed rate of the lead carbonate sample, g/min
- X : Overall conversion, *i. e.* fractional decomposition of the whole sample, dimensionless
- x_i : Fractional decomposition of the i th fraction of the lead carbonate sample, dimensionless
- Z : Dimensionless distance along the decomposition zone
- θ : Slope of the rotary cylinder, degree
- π : Total pressure of the system, atm
- τ_i : Residence time of the i th fraction of the sample in the cylinder, min.
- τ'_i : Time required for the sample to decompose from x_{n-1} to 0.5 in the n th element of the cylinder, min.
- calc*: Referring to the predicted value
- emp*: Referring to the empirical value
- i : Referring to the number of the fraction of the sample based on a residence time distribution
- $j=1, 2$: Referring to the first and second process, respectively
- M : Referring to the last element number
- $m=1, 2, \dots, n, n+1, \dots, M$: Referring to the element number
- n : Referring to the element number, in which element x_1 reaches 0.5
- o : Referring to the initial or reference value

参 考 文 献

- 1) 古茂田瞭三, 西 泰英, 鹿野松太郎, 日化, **88**, 1038 (1967).
- 2) 古茂田瞭三, 西 泰英, 鹿野松太郎, 工化, **71**, 475 (1968).
- 3) Peretti, E. A., J. Am. Ceram. Soc., **40**, 171 (1957).