吸熱反応を伴う粉粒体の回転炉内での反応進行機構

伊藤 直次・白田 利勝
吉 留 浩・只 木 楨 力*

工業技術院 化学技術研究所†

吸熱反応を伴う粉粒体の回転炉内での反応進行機構を解析した。ナダレ運動に起因して毎回変わる粒子群の公転軌道とそれらの反応履歴を考慮に入れたモデル式を導き差分法にて解いた。

モデル反応として選んだヨウ素酸マグネシウム四水塩の脱水反応を回分式回転炉にて行い、反応率とナダレ運動域の温度の時間的变化を測定した。さらに、粒子群の炉内循環流れの流動様式に関する反応率分布を調べるために、反応下、サンプリングした粒子の反応率を1個ずつ測定した。

計算結果と観察結果とを比較対照したところ、粒子群の炉内での循環運動はピストン流れに近いことが明らかになった。さらに、実験的に得られた反応率および温度変化データは、モデル式を解いて得られた曲線にほぼ一致した。

緒 言

回転炉中における粉粒体への伝熱機構は、炉内の粒子運動と密接な関連を有していることが前報²⁾にて明らかになった。すなわち、まず粒子群は公転運動（輸送領域）つまり炉の回転とともに互いの位置を変えることなく移動する期間中に炉壁より非定常伝熱を受け、径方向にある温度分布を形成する。その後、ナダレ運動（混合領域）つまり衝突・混合を伴う粒子群の落下運動により先に形成された温度分布は均一化され、各粒子の温度は同一になる。以上の2つの過程を1サイクルとして、その繰り返しによって粉粒体の温度は上昇していくことが明らかになった。

次に問題となるのは、こうした粉粒体が反応を生ずる場合で、焼成・乾燥などを行う実用炉中では、反応熱を伴う熱分解反応や脱水などが回転循環する粒子群中で起こっており、その伝熱および反応進行は複雑になることが予想される。いま1個の粒子に着目した場合、ナダレ運動の混合効果に起因して、公転運動の軌道（公転軌道）が1サイクルごとに変わるために、それに応じて炉壁から受ける伝熱量が毎回変わり、それと同時に粒子ごとの反応履歴も形成されるであろう。これまでに報告されている研究例では、実用炉での硫酸アルミニウム・アンモニウム六水和物のアルミナへの焼成³⁾や酸化チタンの結晶転移を伴う焼成⁴⁾などについて、反応速度および伝熱を考慮した解析が試みられている。しかしながら、いずれも流通型の実用炉であるために、炉軸方向に沿った一次元モデル（任意断面での温度および反応率は均一と仮定）で解析されているのみで、粒子の反応履歴や公

転運動へ入る際の粒子配列（公転軌道）の問題に関しては全く触れられていない。

今回は、こうした点を明らかにするために、前報²⁾ 同様の回分式回転炉を用い、ヨウ素酸マグネシウム四水和物 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応をモデル反応とした非定常実験を行った。さらに、粒子の反応履歴および公転軌道の変化を考慮した解析を試みた結果を報告する。

1. 理 論

1.1 基礎式

回転炉中の粉粒子層の形状は Fig. 1 に点線で示したように半月状であるが、理論展開の便宜上、同図にあるように、それと同面積の帯状（層厚 r_l ）に置き換えて考える。なお、 r_l [m] は充填角を θ [rad] とすると、次式で与えられる。

$$r_l/R = 1 - \sqrt{\sin \theta / \theta} \quad (1)$$

ここで、粒子運動と伝熱との関連については次のように考えた。Fig. 1 で、任意時間 t に公転運動 (Rotating) に入った温度 $T_{s0}(t)$ の粒子群は、炉の回転とともに周回し、接触時間 t_c を経るまでは一定温度 T_w に保たれた炉壁より伝熱を受け温度上昇あるいは反応が生ずる。その後のナダレ運動 (Cascading) によって粒子は他の粒子と衝突・混合を繰り返しながら落下していく結果、粒子群の温度は均一化して $T_{s0}(t+t_c)$ となるものの、粒子1個1個の反応率はそれぞれの反応履歴に基づく値をとることになる。こうした仮定のもと、以下のような基礎式を導出した。

まず、粒子層を均一な熱伝導場として扱うと、公転運動期間中の粒子群の温度変化は次の無次元化式で表すことができる。

* 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

・ 東北大学工学部 化学工学科

Fig. 1 Approximated shape of the particles layer and circulation pattern of the particles in a rotary drum reactor

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_R} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right) + \beta v \quad (2)$$

ここで、 v は無次元反応速度で、位置 ρ 、反応率 X 、温度 ϕ の関数になるため次のように表しておく。

$$v = f(\rho, \phi, X) \times t_c \quad (3)$$

公転運動の入口 ($t'=0$) では、粒子群の温度は均一だが、反応率は半径方向にある分布 $g(\rho)$ を持つことになるから初期条件は次のようになる。

(initial condition)

$$\tau=0: \phi = \phi_{s0}(t) = 1 \quad (4)$$

$$X = g(\rho) \quad (5)$$

境界条件は、前報²⁾と同様に炉壁近傍の伝熱抵抗を考慮し、かつ熱浸透厚さは r_l に比べ小さく $\rho = \rho_l$ では熱の出入りが無視し得るとすると次式のようにになる。

(boundary condition)

$$\rho=1: \frac{\partial \phi}{\partial \rho} = -\frac{1}{\gamma} \theta \quad (6)$$

$$\rho=\rho_l: \frac{\partial \phi}{\partial \rho} = 0 \quad (7)$$

ただし、

$$\phi = \frac{T_w - T_s(r, t')}{T_w - T_{s0}(t)}, \quad \rho = \frac{r}{R}, \quad \rho_l = \frac{r_l}{R}, \quad \tau = \frac{t'}{t_c}$$

$$\beta = \frac{\Delta H}{c_p \rho_{sp} (T_w - T_{s0}(t))}, \quad \gamma = \frac{k_e}{h_w R},$$

$$Pe_R = \frac{c_p \rho_{sp} R^2}{k_e t_c}$$

である。

次に、公転運動を終えた粒子群はナダレ運動に入り、ここでその温度は均一化され $T_{s0}(t+t_c)$ になるが計算上は次のように平均温度をとれば良い。

$$\phi_{s0}(t+t_c) = \frac{T_w - T_{s0}(t+t_c)}{T_w - T_{s0}(t)} = \frac{2}{1 - \rho_l^2} \int_{\rho_l}^1 \phi(\rho, 1) \rho d\rho \quad (8)$$

こうしたサイクルを k 回繰り返した時の T_{s0} の無次元化温度 $\phi_M(t)$ と平均反応率 $X_{av}(t)$ は、 $t = k \times t_c$ であることを考慮して次式にて表される。

$$\begin{aligned} \phi_M(t) &= \frac{T_w - T_{s0}(t)}{T_w - T_0} \\ &= \left(\frac{T_w - T_{s0}(t)}{T_w - T_{s0}(t-t_c)} \right) \left(\frac{T_w - T_{s0}(t-t_c)}{T_w - T_{s0}(t-2t_c)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times \dots \left(\frac{T_w - T_{s0}(2t_c)}{T_w - T_{s0}(t_c)} \right) \left(\frac{T_w - T_{s0}(t_c)}{T_w - T_0} \right) \\ &= \phi_{s0}(t) \phi_{s0}(t-t_c) \dots \phi_{s0}(2t_c) \phi_{s0}(t_c) \\ &= \prod_{i=1}^k \phi_{s0}(it_c) \end{aligned} \quad (9)$$

$$X_{av}(t) = \frac{2}{1 - \rho_l^2} \int_{\rho_l}^1 X(\rho, 1) \rho d\rho \quad (10)$$

ここで、Eq. (9) における T_0 [K] は粒子層の最初の温度である。Eqs. (2)~(8) を 1 サイクル ごとに逐次解いて行けば Eqs. (9), (10) によって粒子層の混合域の温度および反応率の時間的変化を計算することができる。

1・2 基礎式の差分化

Eqs. (2)~(7) は解析的に解くことができないため、炉半径を M 個、接触時間を N 個に分割し $\phi(\rho, \tau) = \phi_{m,n} (m=1 \sim M+1, n=1 \sim N+1)$ として

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial \tau} &= \frac{(\phi_{m,n+1} - \phi_{m,n})}{\Delta \tau}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial \rho} = \frac{(\phi_{m+1,n} - \phi_{m-1,n})}{2\Delta \rho} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial \rho^2} &= \frac{(\phi_{m+1,n} - 2\phi_{m,n} + \phi_{m-1,n})}{\Delta \rho^2} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

のように差分化すると、次のように書き表される。

$$\begin{aligned} \phi_{m,n+1} &= \phi_{m,n} + \left\{ \left(1 + \frac{1}{2(M+1-m)} \right) \phi_{m+1,n} - 2\phi_{m,n} \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{1}{2(M+1-m)} \right) \phi_{m-1,n} \right\} / L \\ &\quad + \frac{\beta \Delta \tau (v_{m,n+1} + v_{m,n})}{2} \end{aligned} \quad (2)'$$

$$v_{m,n} = f_{m,n} \times t_c \quad (3)'$$

(initial condition)

$$\phi_{m,1} = 1 \quad (4)'$$

$$X_{m,1} = g_{m,1} \quad (5)'$$

(boundary condition)

$$\phi_{-1,n} = -\frac{2\Delta \rho}{\gamma} \phi_{1,n} + \phi_{2,n} \quad (6)'$$

ここで、 $\phi_{-1,n}$ は壁中に設けた仮想値であるが Eq. (2)' によって $\phi_{1,n+1}$ を求める際に Eq. (6)' を用いると、次のように消去される。

$$\begin{aligned} \phi_{1,n+1} &= \frac{\phi_{2,n}}{2L} + \left\{ 1 - \left(1 + \frac{1}{2M} \right) \frac{2\Delta \rho}{\gamma L} - \frac{2}{L} \right\} \phi_{1,n} \\ &\quad + \frac{\beta \Delta \tau (v_{1,n+1} + v_{1,n})}{2} \end{aligned} \quad (6)''$$

もう一方の B.C は $\rho_l = M_l \times \Delta \rho$ とすると、

$$\begin{aligned} \phi_{M_l+1,n+1} &= \left(1 - \frac{2}{L} \right) \phi_{M_l+1,n} + \frac{2}{L} \phi_{M_l,n} \\ &\quad + \frac{\beta \Delta \tau (v_{M_l+1,n+1} + v_{M_l+1,n})}{2} \end{aligned} \quad (7)'$$

のように表される。以上の式中にみられる L は無次元のモデュラス $L = \Delta \tau / Pe_R \Delta \rho^2$ であり、実際の計算に際しては $L=4$ とした。

1・3 粒子の反応履歴

差分化式 Eqs. (2)'~(7)' を解くにあたって問題となることは、反応速度 $v_{m,n}$ の取り扱いである。径方向に並んだ粒子個々の反応率に着目すると、ナダレ運動に伴う混合作用によって、その分布に規則性はないものの、それぞれが独自の反応履歴を持つはずである。 $v_{m,n}$ は反応率 $X_{m,n}$ の関数であるから、初期条件として Fig. 1 における $t'=0$ での反応率分布つまり $X_{m,1}$ を各サイクルごとに決める必要がある。そのためには、循環する各粒子を完全に追跡しなければならないが、本モデルでは、そうしたことは不可能である。そこで、以下に述べるような計算上の操作により、実際の状況に近づけたシミュレーションを行うことにする。

Eq. (2) を基礎式とした時点で、本来 discrete な場である粒子層は均一場として扱われることになるものの、差分化することで再び discrete 性を表現することが可能になる。すなわち、炉半径方向の差分上のキザミは Fig. 2 に示したように $\Delta\rho$ であるが、これを粒子径に相当する大きさ $\Delta\rho_p$ (segment) に分割しておき、ナダレ運動時に起こる粒子間の公転軌道の位置交換は、この segment 単位で行おうというものである。

以上のことを模式化したのが Fig. 3 である。公転運動を出る地点の各 segment の反応率は (a) のように炉壁側から $X_{p1}, X_{p2}, \dots, X_{pn}$ となっているが、これがナダレ運動の混合効果により segment の位置交換が生じ、次の公転運動へ入る時には、新しい配列となる。その際の順序は乱数を発生させることで決定するが、それゆえこれを Random mixing モデルと呼ぶことにする。ここで注意しなければならないのは、円筒座標系であるので例えば (a) で n 番目にあった segment が 3 番目に移った場合、その大きさ (面積) が異なることである。そこで、各 segment は、Fig. 3(b) のようにその面積に応じて壁側から順次詰めていくという操作をする。このように決められた新しい segment の反応率は形式的にそれに含まれる元の segment の反応率の面積平均値 X'_{pi} で与えることにする。さらに、次の計算の準備として各 segment を再び $\Delta\rho$ 単位に細分化し、各点の反応率是对応する X'_{pi} を与え、各 segment の接点については上下の平均値を与えることで、最終的に Fig. 3(c) のようにする。

計算上、以上のような一連の操作をすることで、粒子自体が持つ discrete 性と、それに付随する反応履歴を表現することにする。

2. 実験および実験結果

2・1 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応速度

本研究におけるモデル反応として、次のようなヨウ素

Fig. 2 Relation between $\Delta\rho$ and $\Delta\rho_p$

Fig. 3 Three models for rearranging the segments

酸マグネシウム四水塩 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応を取り上げた。

$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は板状結晶で、反応用試料としては 0.5~1 mm の粒径範囲にふるい分けたものを用いた。

脱水反応速度は、白金製網バスケットに試料約 150 mg を採取し、熱天秤 (島津 DT-30) によって大気圧下、パージガスとして N_2 を約 100 cc/min 流しつつ、408~433 K の範囲で一定温度における測定を行った。

実験結果をもとに反応機構を検討したところ、反応は結晶核の生成とそれに続く結晶の二次元成長という過程を経て進行するとする Avrami-Erofeev⁴⁾ モデルに従い、反応速度式は次のように表されることがわかった。

$$dX/dt = k\sqrt{-\ln(1-X)}(1-X) \quad (12)$$

上式の積分形は

$$\sqrt{-\ln(1-X)} = kt/2 \quad (13)$$

となる。Eq. (13) を用いて実験結果を整理したのが

Fig. 4 Experimental data of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dehydration correlated by Avrami-Erofeev equation

Fig. 5 Arrhenius plot of rate constant k

Fig. 6 Effect of partial water vapor pressure on the rate constant k

Fig. 4 であり、良好な直線関係が得られることがわかる。その直線の傾きより求めた反応速度定数 k [s^{-1}] のアレニウスプロットを Fig. 5 に示すとともに、最小自乗法により k を次のように定めた。

$$k = 5.24 \times 10^{10} e^{-105/RT} \quad (14)$$

次に、パージガス中の水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ [kPa] を変えた時の反応速度定数 k を Fig. 6 に示したが、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の k への影響はほとんどないことがわかる。さらに、粒径の k への影響も Fig. 7 に示したように、ほとんどないことがわかる。

2・2 回分式回転炉による $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粒の脱水反応

回分式回転炉による実験は前報同様、一定温度となった炉内へ試料を 40 cc 一挙に投入することで開始した。

Fig. 7 Effect of particle diameter on the rate constant k

Fig. 8 Schematic diagram of the batch rotary drum reactor

Fig. 9 Experimental result of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dehydration by use of the rotary drum reactor, and the calculated curves by Piston model (4.3 rpm)

N_2 をパージガスとして約 800 cc/min 流しながら、脱水反応によって発生する水分を Fig. 8 に示したように凝縮採取し、その重量増加から反応率の経時変化を求めた。また同時に、試料温度変化も試料層中央部に差し込んだ C.A 熱電対にて記録した。

Fig. 9 は実験結果の一例で回転数は 4.3 rpm である。反応は粒子全体が反応開始温度（核生成温度）近くになるまでは、ほとんど進行しないため、主に加熱昇温のみが起こる。したがって、粒子温度は急上昇している。その後、反応が開始すると温度上昇速度は小さくなり、反応率曲線もこのあたりになって始めて上昇し始める。なお、本反応例のように加速期間を有する場合、一度上がった温度が再び徐々に低下 (ϕ_M の上昇) するという特徴的な現象が見られる。これは、本反応のように

Table 1 Various values used in calculations

$c_p = 0.879 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$d_p = 0.75 \text{ mm}$
$k_e = 0.195 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$r_l = 0.0105 \text{ m}$
$k_g = 0.030 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$R = 0.04 \text{ m}$
$h_w = 406 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\theta = 1.85 \text{ rad}$
$\Delta H = 4.66 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$	$\Delta \rho_p = 0.01875$
$\rho_{a.p.} = 1380 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\gamma = 0.012^*$

* γ was estimated by the relation $\gamma = 1 \times 10^{-3} k_e \theta / k_g$, obtained in the previous report²⁾

Fig. 10 Comparison of the results calculated for the particles in two different initial positions

誘導期間を有する場合、初期反応速度が小さく、熱はまず粒子加熱に費されて過昇温のような形になるものの、その後反応速度が大きくなるにつれ吸熱量が増加する結果、温度低下を引き起こしたためと考えられる。そして、反応が終わりに近づく、それまで大きく変わることがなかった粒子温度は壁温 ($\phi_M=0$) に接近していく。

3. 計算結果および実験結果の解析

3・1 計算結果

計算にあたって用いた物性値および測定値等を Table 1 にまとめた。層厚 r_l は 10.5 mm であったので、平均粒子径を 0.75 mm とすると、粒子 14 個分に相当することになる。径方向のキザミ数 M は、 $L=4$ として反応が生じない場合について M を変えて計算し、前報の解析解と比較して誤差が $\pm 1\%$ 以内になるような値つまり本実験範囲では 2 rpm の時 200, 3 rpm の時 300, 4 rpm の時 400 とした。一方、時間キザミ Δt は $\Delta t = L \times Pe_R \times \Delta \rho$ によって算出した。

ϕ_M および $X_{av.}$ は基本的には 1 サイクルごとに算出されるので Fig. 10 の黒丸のようなプロット (実際の間隔は接触時間ごとになるわけだが、判りやすくするために広くとった) になるが、これは Fig. 1 において $t=0$ の位置つまり投入直後の粒子層の中で $r'=0$ にある粒子群 (edge) に着目して Random mixing モデルにて計算したものである。それでは異なる地点の粒子群についてはどうかという、例えば粒子層中央部 (center) に位置する粒子群についての結果を Fig. 10 白丸で示し

Fig. 11 Maximum, minimum and average conversion of the segments in progress of the reaction

た。これからもわかるように、両者は同じ変化曲線上にあることがわかる。さらに、他の位置の粒子群についての計算結果も同じ線上にプロットされることが確認された。したがって、任意の位置の粒子群に着目して得られた結果を連続した線で結べば良いことになる。

次に、粒子混合に基づく公転運動の軌道交換が反応進行速度および反応率分布にどの程度影響を及ぼすのかを検討した。混合モデルとしては、Fig. 3 に示したように、1 サイクルごとの粒子の位置交換において順序が逆転する Reverse モデル (e) と全く変わらない Piston モデル (d) を考えたが、いずれも Random mixing モデルの特別なケースである。14 個の segment の反応率 X に着目して、その最大値 (max.), 最小値 (min.) および平均値 (av.) の時間変化を各モデルごとに計算したのが Fig. 11 である。これから明らかなように、Random mixing モデルでは、ほとんど反応率に分布がなく、逆に Piston モデルでは、最小値と最大値との差が非常に大きく Reverse モデルでは両者の中間位の分布を有することがわかる。これは Random mixing モデルでは他の 2 つのモデルと異なって常に segment の位置交換がランダムに起こっており各 segment の反応率が均一化しやすいためであると考えられる。しかしながら、 $X_{av.}$ 曲線は 3 つのモデルいずれも全く同じと言って良い変化を示しており、反応が完結するに要する時間もほとんど同じである。したがって、実験的に得られる $X_{av.}$ および ϕ_M の変化をシミュレーションする場合にどのモデルを用いても良いことになる。

Fig. 12 Conversion distribution of the particles calculated by One mixing model

Fig. 13 Comparison of experimental result with the calculated curves by Piston model (2.0 rpm)

3・2 実験結果の解析および考察

1) 反応率分布 実験結果として得られる X_{av} と ϕ_M の変化をシミュレーションする場合、上述した3つのモデルのいずれを用いても計算結果はほとんど変わらないため区別がつかないが、反応率分布については大きな差異があるので、どのモデルに近いのかを判別することが可能である。そこで、反応途中で一時的に回転を止め、サンプル投入口よりナダレ運動域（表面層）の粒子20個をすばやくサンプリングした。各粒子はマイクロ天秤（1 μg まで測定可能）にて重量測定した後、約200°Cに温度調節した電気炉中で約1時間加熱し、完全脱水させる。脱水後の粒子は再び重量測定され、脱水前の重量とから反応率を求めた。Fig. 12は反応開始後9, 14, 19 minの時点での各粒子の反応率を測定した結果を黒丸でプロットするとともに、図の右側には、その分布状態を棒グラフにて表したものである。

この反応率分布からして、粒子の軌道交換様式はPistonモデルに近いことが推察される。そこで、Random mixingモデルにおいて、全ての粒子がRandomに軌道交換するのではなく、1サイクルについて1個の粒子だけが、その軌道を自由に換えることができ、その他の粒子は空軌道に元の順序で入るとするケースを想定し、これを特にOne mixing modelと呼ぶ

Fig. 14 Comparison of experimental result with the calculated curves by Piston model (3.1 rpm)

ことにする。Table 1に示した数値およびEq. (12)のように決められた反応速度式を用いて、上述の差分方程式群を解いた結果を、Fig. 12中に実線で示した。 X_{av} については実験と計算結果とは良く一致しており、 X_{min} および X_{max} の場合も実験結果の方が多少分布が大きくなっているものの傾向は合っている。すなわち、ナダレ運動時の軌道交換の頻度は大きくはなく、粒子全体の回転炉内での流動状態はPiston流れに若干の混合効果が加わったものと考えられる。

いま、粒子のナダレ運動を観察すると、炉壁に近い粒子ほどナダレ運動においても落下を開始する位置が高く（よって位置エネルギーが大きく）落下速度も大きくなるため、次の公転軌道の位置もより壁側に近くなるつまりPiston流れの傾向が見られる。こうしたことと、上述の計算結果とは一致するものであると考えられる。

以上の反応率分布に関する考察は、実装置で均質な製品を得ることが重要になる場合、でき得る限り粒子全体の混合を促進する手段を講じる必要があることを示唆するものである。

2) 回転速度の効果 回転数を2.0, 3.1 rpmと変えた時の実験結果を、Figs. 13および14にプロットした。回転数を大きくすると反応進行が早くなっていることがわかる。これは、回転数が大きくなるつまり接触時間 t_c が小さくなるにつれ、総括伝熱係数が大きくなるという前報²⁾の結果からして当然のことである。

X_{av} および ϕ_M の経時変化に対するシミュレーションはPistonモデルを用いて行い、その結果をFigs. 9, 13, 14中に実線で示した。いずれも実験結果を良く説明していることがわかる。

3) 本モデルの適用範囲 解析にあたって仮定しているように、熱の浸透厚さが層厚 r_i に比べ小さいことが必要である。そのためには、 r_i （充填角 θ ）を大きくしかつ回転数を大きく（接触時間を小さく）とれば良いがそれらの下限値は、物性値に依存するだけでなく、粒子運動の面からも制約を受ける。つまり、充填角 θ は小さ過ぎると粒子層の壁面でのスベリが問題となって、十

分な循環運動ができなくなるし、 θ が 3.14 rad (180°) 以上になると炉心に対して円運動をして公転・ナダレといった基本運動をしなくなる粒子群がでてくるであろうから、3.14 rad 以下にする必要がある。また、回転数も小さ過ぎると、規則的なナダレ運動ができなくなり、粒子温度均一化の機能を果たせなくなる。

したがって、 θ や回転数をどのくらい以上にするかは対象物によって変わってくるであろうが、本実験の場合には θ を 1.8 rad 程度以上、回転数を 1 rpm 程度以上にすれば、十分に本モデルが適用し得ることが実験結果と計算結果との比較で明らかになった。

結 言

回転炉内の粉粒体が吸熱反応を生ずる場合の伝熱および反応進行機構についての解析を試みた。公転運動を炉壁から粒子層への伝熱および反応進行期間とし、他方ナダレ運動を粒子混合およびそれらの温度均一化期間と考えた。ナダレ運動による粒子混合とそれに基づく公転軌道の変化は粒子径に相当する大きさの segment の位置交換として表現するとともに、粒子それぞれが有する反応履歴をも考慮に入れた解析方法を提案した。

モデル反応として、 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応を取り上げた。この反応は速度解析の結果、Avrami-Erofeev モデルつまり核生成とそれに続く結晶の2次元成長という機構で進むことがわかった。

回分式回転炉による $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応実験を行い、反応率と混合領域の粒子層温度の経時変化を測定した。さらに、粒子の反応率分布を調べるために、反応下にある試料のサンプリングを行い、粒子1個ずつの反応率を測定した。こうして得られた実験結果を、本報で提案した方法によってシミュレーションしたところ、その反応率分布からナダレ運動における粒子混合の頻度は大きくはなく、炉内における粒子全体の流動状態はPiston流に近いことが明らかになった。また、回転数をいくつか変えた実験に対するシミュレーション結果も良好であった。

Nomenclature

$\hat{c}_p$	= specific heat at constant pressure	[kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
d_p	= average diameter of particle	[m]
ΔH	= heat of reaction	[kJ·m ⁻³]
h_w	= heat transfer coefficient near the wall	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
k_e	= effective thermal conductivity	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
L	= $\Delta\tau/\text{Pe}_R\Delta\rho^2$	[—]
$M+1$	= number of the ρ -directional mesh points	

$N+1$	= number of the τ -directional mesh points	
Pe_R	= Peclet number, $c_p\rho_{\text{ap}}R^2/k_e t_c$	[—]
R	= radius of rotary drum reactor	[m]
R	= gas constant	[kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
r	= radial distance from the center of rotary drum reactor	[m]
r_l	= thickness of the particles bed defined by Eq. (1)	[m]
T	= absolute temperature	[K]
$T_s(r, t')$	= temperature of the particles in the rotating zone	[K]
$T_{s_0}(t)$	= temperature of the particles in the cascading (mixing) zone	[K]
T_w	= temperature of reactor wall	[K]
T_0	= initial temperature of sample	[K]
t	= time	[s]
t_c	= contact time	[s]
t'	= any time in the rotating period	[s]
v	= dimensionless rate of reaction defined by Eq. (3)	[—]
X	= conversion	[—]
X_{av}	= average conversion of the particles in the cascading (mixing) zone	[—]
β	= $\Delta H/c_p\rho_{\text{ap}}(T_w - T_{s_0}(t))$	[—]
γ	= $k_e/h_w R$	[—]
θ	= included angle of the particles layer	[rad]
ρ	= r/R	[—]
ρ_{ap}	= apparent density of the particles layer	[kg·m ⁻³]
ρ_l	= r_l/R	[—]
$\Delta\rho_p$	= length corresponding to the particle diameter as seen in Fig. 2	[—]
$\Delta\rho$	= ρ -directional length of (m, n) -element	[—]
τ	= t'/t_c	[—]
$\Delta\tau$	= τ -directional length of (m, n) -element	[—]
ϕ	= $(T_w - T_s(r, t'))/(T_w - T_{s_0}(t))$	[—]
$\phi_M(t)$	= $(T_w - T_{s_0}(t))/(T_w - T_0)$	[—]
$\phi_{s_0}(t)$	= $(T_w - T_{s_0}(t))/(T_w - T_{s_0}(t - t_c))$	[—]

<Subscripts>

ap.	= apparent
av.	= average
c	= contact
l	= layer
m	= radial coordinate in difference scheme
n	= time coordinate in difference scheme
s	= solid particles in rotating zone
s_0	= solid particles in cascading zone

Literature cited

- 1) Dumont, G. and R. Belanger: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 107 (1978)
- 2) Ito, N., K. Obata, T. Hakuta, and H. Yoshitome: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 628 (1983)
- 3) Manitiuss, A., E. Kurcysz and W. Kaweck: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 132 (1974)
- 4) Sharp, J. H., G. W. Brindley and B. N. N. Achar: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 379 (1966)

(1985年2月25日受理)

Reaction Progress Mechanism in a Rotary Drum Reactor of Solid Particles with an Endothermic Reaction

Naotsugu Ito, Toshikatsu Hakuta, Hiroshi Yoshitome
and Teiriki Tadaki*

National Chem. Lab. for Ind., Tsukuba 305

Key Words: Reaction Progress Mechanism, Rotary Drum Reactor, Solid Particles, Endothermic Reaction, Reaction Hysteresis

A reaction progress mechanism in a rotary drum reactor of the solid particles accompanying an endothermic reaction was analyzed. Model equations were derived and solved by the finite difference technique by considering the changes of the rotating orbitals of the particles and their reaction hystereses, which were caused by the cascading movement of particles occurring every circulation.

Batch dehydration experiments of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ particles, chosen as a model reaction, were carried out by use of a rotary drum reactor, and changes with time of conversion and temperature of the cascading zone were measured simultaneously. Further, measurements of each conversion of the particles collected in the course of the reaction were performed in order to examine the conversion distribution, which was related to the flow pattern of the circulating particles in the reactor.

It was found from the comparison between the calculation and observation results that the circulation movements of the particles was close to piston-flow. The experimentally obtained conversion and temperature changes closely agreed with the curves predicted by solving the model equations.

* Dept. of Chem. Eng., Tohoku Univ.