

M109 シード添加系における準安定域のシミュレーションによる検討

(日揮)(法)小針昌則*, (岩手大工)(正)久保田徳昭, (早大理工)(正)平沢 泉

はじめに Ostwald(1897)に始まる準安定域の概念は, Nyvlt (1968)以来数多くの報告がなされてきた。しかし, シミュレーションによる検討は, 我々の先の報告[1,2]以外には見当たらない。準安定域は, 「一定速度の冷却下において, 溶液中に“最初の核”が検出された時の過冷却度」と通常定義されるが, この定義の数学的記述は不可能である。本研究では, Kubota[3,4]に従って準安定域を定義し, 数値実験(シミュレーション)により準安定域 ΔT と冷却速度 R の関係を得た。また, 得られた ΔT と R の関係から, Kubotaの方法に従って二次核化速度 B を決定した。

1. 準安定域幅と二次核化速度 溶媒量 M [kg]の晶析槽に蓄積した二次核の個数密度が一定値 $(NM)_m$ [#/(kg-solvent)]になるまでに要する時間 t_m [s]と二次核発生速度 B [#/(kg-solvent·s)]の関係は次式で与えられる。

$$\left(\frac{N}{M}\right)_m = \int_0^{t_m} B dt \quad (1)$$

上式は, 冷却速度 R [K/s]と過冷却度 ΔT の関係 $R=d(\Delta T)/dt$ を用いると, 次のように変形される。

$$\left(\frac{N}{M}\right)_m = \int_0^{\Delta T_m} \left(\frac{B}{R}\right) d(\Delta T) \quad (2)$$

Kubota[4]によると, 式(2)における ΔT_m が準安定域幅と定義される。つまり, 準安定域幅は, シード結晶から発生した二次核の個数密度が一定値 $(NM)_m$ [#/(kg-solvent)]に達した時点の過冷却度である。(なお, Kubota[4]は溶媒質量 M [kg]の代わりに晶析槽体積 V [m³]を用いているが本質は変わらない。)

2. 数値実験 (1) 晶析槽は完全混合, (2) 結晶の凝集および破壊はない, (3) McCabeの ΔL 則が成立, (4) 核化は二次核化のみと仮定すると, ポピュレーションバランス式は次のようになる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} = B d(r_0) \quad (3)$$

ここに, $n(L,t)$ はポピュレーション密度 [#/(m³·kg-solvent)], G は結晶成長速度[m/s], d はデルタ関数[1/m], L は結晶粒径[m]である。また, 物質収支は次式で与えられる。

$$\frac{dC}{dt} = -3r_c k_v G m_2 - r_c k_v B r_0^3 \quad (4)$$

ここに, C は溶液濃度[kg/kg-solvent], r_c は結晶密度[kg/m³], k_v は結晶形状係数[-], m_2 は粒径分布の2次モーメント[m²/kg-solvent], r_0 は二次核粒径[m]である。二次核化速度 B および結晶成長速度 G は次式で与えた。

$$B = k_b e^{-E_b/RT} s^b m_3 \quad (5)$$

$$G = k_g e^{-E_g/RT} s^g \quad (6)$$

ここに, E_b/RT , E_g/RT は核化・成長の無次元活性化エネルギー[-], T は温度[K], m_3 は粒径分布の3次モーメント[m³/kg-solvent], s は相対過飽和度[-], k_b [#/(m³·s)], k_g [m/s], b [-], g [-]は実験定数である。晶析対象は硫酸カリウム-水系, そのパラメータはSarkarらの論文[5]から採った。式(3)はモーメント法を用い, 物質収支式(4)と連立させて解いた。粒径1mmのシード結晶1個を晶析槽に投入し, 二次核総個数密度(単位溶媒質量当たり)が閾値 $(NM)_{det} = 1000$ を越えた時点を核化と定義した。

3. 数値実験結果 Kubota[4]の方法により, 数値実験により得られた準安定域幅 ΔT_m と冷却速度 R の関係(図は省略)から二次核化速度式

$$B = k_n (\Delta T)^n \quad (7)$$

における二次核化速度パラメータ n , k_n を求めたところ, $n=1.5$, $k_n=5.2 \times 10^3$ であった。これらの値を用いた式(7)による計算値(数値実験結果)は, 式(5)とほぼ一致した(Fig. 1)。

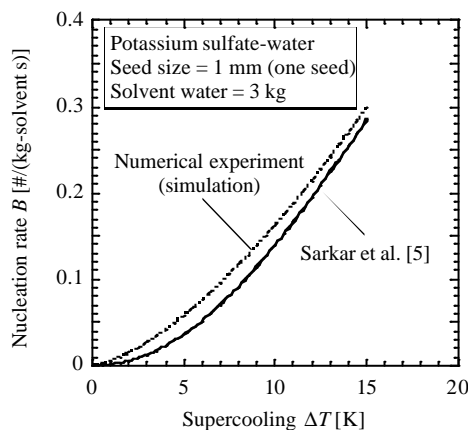


Fig. 1 Simulated secondary nucleation rate compared with that of Sarkar et al.

つまり, 数値実験から得た二次核化速度およびKubota[4]によるMSZWの解釈は妥当なものであると云える。

引用文献 [1] 小針, 久保田, 分離技術会年会 2009 技術・研究発表講演要旨集, (2009) 91, [2] 小針, 久保田, 化学工学会 41 回秋季大会 研究発表講演要旨集, (2009) W214, [3] N. Kubota, J. Cryst. Growth, **310** (2008) 629, [4] N. Kubota, J. Cryst. Growth, in press, [5] D. Sarkar et al., Chem. Eng. Sci., **61** (2006) 5282

* E-mail: kobari.masanori@jgc.co.jp