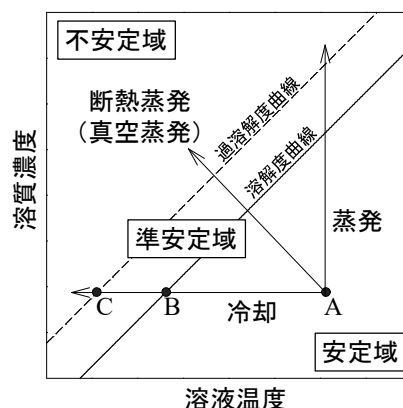


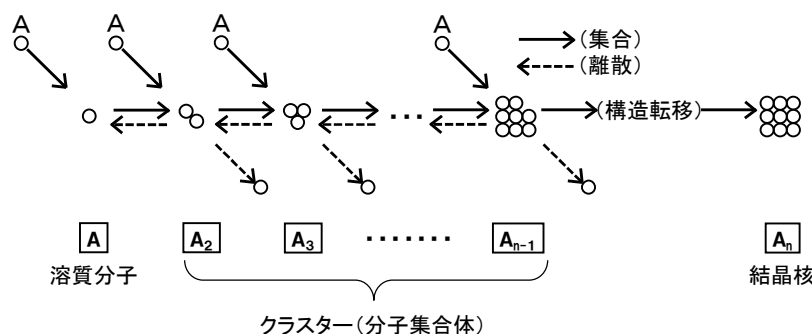
## 晶析

### 1. 晶析現象

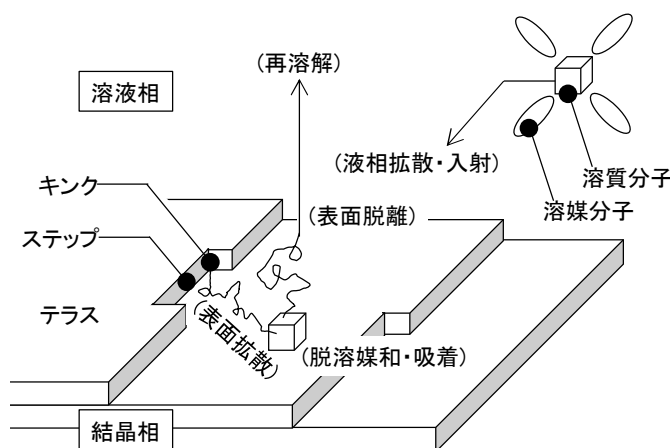
①**準安定域** 点Aの溶液を冷却していくと、点Bで溶解度に達し、この点を越えると過飽和状態となる。さらに徐冷していくと、点Cを越えた辺りで結晶核の自然発生が起こる。溶解度曲線と過溶解度曲線の間に挟まれた領域を準安定域という。この領域内では、種晶などすでに存在する結晶の成長が進むことから、この領域内で操作を行う。冷却のほか、加熱や減圧で溶媒を蒸発させることによっても結晶核の自然発生が起こる。



②**核発生** 結晶の個数が増大する現象を核発生といい、結晶核の自然発生に基づく一次核発生と既存の結晶から誘発される二次核発生に分類される。一次核発生では、溶質分子が短時間の内に集合と離散を繰り返して不安定な分子集合体であるクラスターを形成し、非晶質から結晶質への内部構造転移を経て安定な結晶核となる。二次核発生では、攪拌翼との物理的な衝突や流体摩擦により生じた微細な結晶断片が成長したものが安定な結晶核となる。



③**結晶成長** 溶液相中の溶質分子は、溶媒和の状態では液相中を拡散し、結晶表面へ入射する。その際、溶媒分子の「衣」を脱ぎ去る分のエネルギーが必要となる。脱溶媒和して結晶表面に辿り着いた溶質分子は、格子点上をランダムに移動する。これを表面拡散という。やがて溶質分子は表面から脱離し、溶質分子は液相中へ再溶解する。そうなる前に、溶質分子が熱力学的に最安定なキンク部位に辿り着くことができれば、再溶解は起こらず結晶相に取り込まれる。



### 2. 溶解度

溶解度の温度依存式は、次の van't Hoff 式で与えられる。

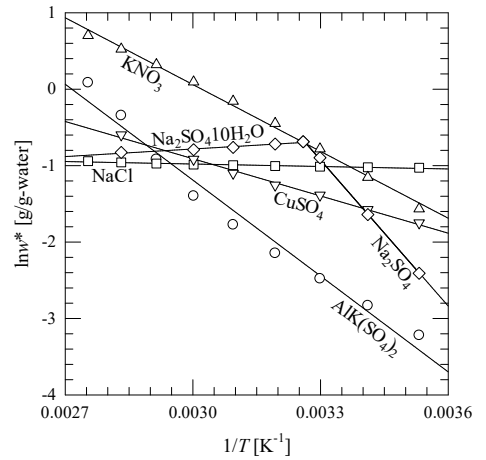
$$\ln \frac{\gamma_1 w_1^*}{\gamma_2 w_2^*} = -\frac{\Delta H_d}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \cdots(2.1)$$

ただし、 $R$  は気体定数[J/(mol・K)]、 $w^*$ は質量分率基準溶解度[kg-溶質/kg-溶媒]、 $\Delta H_d$ は溶解熱[J/mol]、 $\gamma$  は活量係数[-]、添え字 1 と 2 は温度  $T_1$  と  $T_2$  における値。

比較的狭い温度範囲では、近似的に理想溶液条件が成り立つと見なせる( $\gamma_1, \gamma_2 \doteq 1$ )。  $T_2$  と  $w_2^*$  を定数扱いとし、 $T_1$  と  $w_1^*$  を変数  $T$  と  $w^*$  に置き換える。

$$\ln w^* = A - \left( \frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \cdots(2.2)$$

$\ln w^*$  を  $1/T$  に対して点綴すると、傾きより  $\Delta H_d$  を切片より定数  $A$  が求まる。



### 3. 装置容積

#### 3. 1 回分晶析の場合

回分晶析装置の装置容積  $V_T$  は、1 バッチあたりの種晶添加量と結晶収量の和で定義される結晶生産量  $P$  [kg] と収量分の結晶が得られている時点での最大懸濁密度  $M_{T,max}$  [kg/m<sup>3</sup>-懸濁液] の比で与えられる。

$$V_T = \frac{P}{M_{T,max}} \quad \cdots(3.1.1)$$

1 バッチあたりの結晶生産量  $P$  [kg] は、次式で表される。

$$P = P_b(\tau + \theta) \quad \cdots(3.1.2)$$

ただし、 $P_b$  は 1 バッチあたりの結晶生産速度[kg/s]、 $\tau$  は操作時間[s]、 $\theta$  は操作前後の作業(仕込み、予熱、洗缶等)に要する時間[s]。

最大懸濁密度  $M_{T,max}$  [kg/m<sup>3</sup>-懸濁液] は、最大懸濁率  $(1-\varepsilon)_{max}$  [-] を用いて導かれる。

$$M_{T,max} V_{sl,max} = \rho_c V_{sl,max} (1-\varepsilon)_{max} \quad \cdots(3.1.3)$$

$$M_{T,max} = \rho_c (1-\varepsilon)_{max} \quad \cdots(3.1.4)$$

最大懸濁率  $(1-\varepsilon)_{max}$  は、最大結晶体積  $V_{c,max}$  と最大懸濁液体積  $V_{sl,max}$  の比で表される。

$$(1-\varepsilon)_{max} = \frac{V_{c,max}}{V_{sl,max}} \quad \cdots(3.1.5)$$

$$(1-\varepsilon)_{max} = \frac{P/\rho_c}{M/\rho + P/\rho_c} \quad \cdots(3.1.6)$$

一般に、 $(1-\varepsilon)_{max} = 0.25 \sim 0.40$  の範囲で操作される。【文献 1】

$V_T$  の値は、正確には収量分の結晶が含まれる懸濁液の最大体積を表している。実容積としては、これの 1.25~1.67 倍が目安となる。【文献 2】

### 3. 2 連続晶析の場合

連続晶析装置の滞留液量  $V$  [m<sup>3</sup>]は、次式で与えられる。

$$V = Q\tau \quad \dots(3.2.1)$$

滞留時間  $\tau$  [s]は、たとえば質量基準の理論モード径  $L_{3,m}$  を用いて次式で表される。

$$\tau = \frac{L_{3,m}}{3G} \quad \dots(3.2.2)$$

体積流量  $Q$  [m<sup>3</sup>/s]は、生産速度  $P$  [kg/s]と懸濁密度  $M_T$  [kg/m<sup>3</sup>]を用いて次式で表される。

$$Q = \frac{P}{M_T} \quad \dots(3.2.3)$$

懸濁密度  $M_T$  [kg/m<sup>3</sup>]は、次式で表される。

$$M_T = 6\phi_V \rho_c n_0 (G\tau)^4 \quad \dots(3.2.4)$$

核発生個数  $n_0$  [# / m<sup>4</sup>]は、次式で与えられる。

$$n_0 = \frac{B_0}{G} \quad \dots(3.2.5)$$

$V$  の式に  $\tau$ 、 $Q$ 、 $M_T$ 、 $n_0$  の式を代入すると、連続晶析装置の装置容積  $V_T$  [m<sup>3</sup>]が導かれる。

$$V_T = \frac{9P}{2\phi_V \rho_c B_0 L_m^3} \quad [V_T \equiv V, L_m \equiv L_{3,m}] \quad \dots(3.2.6)$$

### 4. 物質収支 [文献 3, 4]

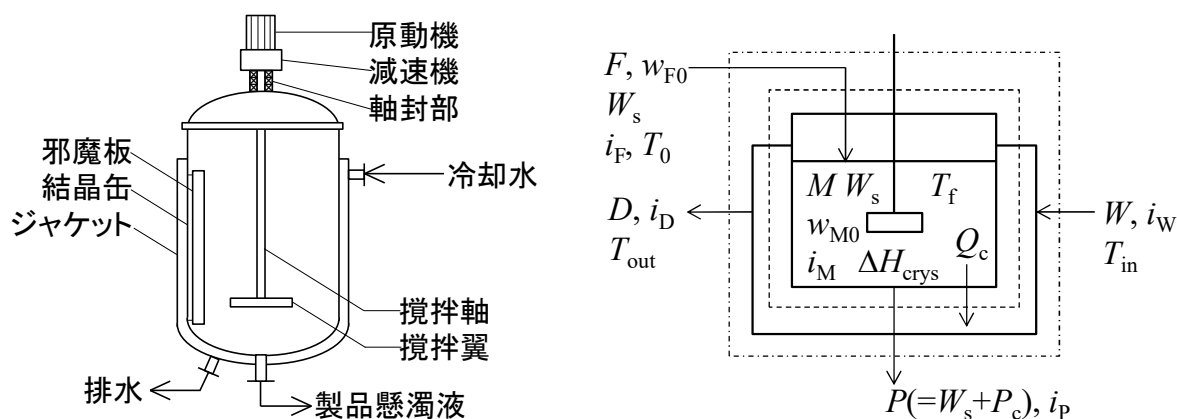


図 4.1 回分冷却晶析装置まわりの収支計算

結晶生産量  $P$  は、種晶添加量  $W_s$  と結晶収量(成長量)  $P_c$  の和。操作後の母液と製品結晶は、晶析装置の外部で固液分離されるが、ここでは簡単のため、晶析装置の内部で完全に固液分離されたものとして収支図を描いた。製品結晶に対する母液の付着や包含は、考慮していない。(結晶純度 100%)

#### 4. 1 無水物結晶の場合

原料溶液  $F$  [kg]( $w_{F0}$  [kg-溶質/kg-溶液])、種晶量  $W_s$  [kg]、操作後の母液  $M$  [kg]( $w_{M0}$  [kg-溶質/kg-溶液])、無水物の結晶収量  $P_{anh}$  [kg]に対する物質収支式は、製品結晶に含まれる溶質の質量分率を1とみなして次式で表される。

$$(全物質収支) \quad F + W_s = M + W_s + P_{anh} (= M + P) \quad \cdots(4.1.1)$$

$$(成分物質収支) \quad Fw_{F0} + W_s = Mw_{M0} + W_s + P_{anh} (= Mw_{M0} + P) \quad \cdots(4.1.2)$$

全物質収支式の  $M$  を成分収支式に代入すると、溶液基準における無水物の結晶収量  $P_{anh}$  [kg]を得る。(種晶上に析出する重量分が収量に相当する。外部より添加された重量分は、収量に含まれない。)

$$Fw_{F0} = (F - P_{anh})w_{M0} + P_{anh} \quad \cdots(4.1.3)$$

$$P_{anh}(1 - w_{M0}) = F(w_{F0} - w_{M0}) \quad \cdots(4.1.4)$$

$$P_{anh} = F \left( \frac{w_{F0} - w_{M0}}{1 - w_{M0}} \right) \quad \cdots(4.1.5)$$

ここで、溶液基準の質量分率  $w_0$  [kg-溶質/kg-溶液]を溶媒基準の質量分率  $w$  [kg-溶質/kg-溶媒]に変更する。いま、溶液が1 [kg-溶液]あるとき、溶質量は  $w_0$  [kg-溶質/kg-溶液]×1 [kg-溶液]= $w_0$  [kg-溶質]、溶媒量は  $(1 - w_0)$  [kg-溶媒]となる。したがって、 $w_0/(1 - w_0)$  [kg-溶質/kg-溶媒]が  $w$  に相当する。 $W = w_0/(1 - w_0)$ を  $w_0$  について整理すると、次式が導かれる。

$$w_0 = \frac{w}{1 + w} \quad \cdots(4.1.6)$$

これを  $P_{anh}$  の式に代入すると、溶媒基準における無水物の結晶収量  $P_{anh}$  [kg]を得る。

$$P_{anh} = F \left[ \frac{w_F/(1 + w_F) - w_M/(1 + w_M)}{1 - \{w_M/(1 + w_M)\}} \right] \quad \cdots(4.1.7)$$

$$P_{anh} = F \left[ \frac{w_F(1 + w_M)/(1 + w_F) - w_M}{(1 + w_M) - w_M} \right] \quad \cdots(4.1.8)$$

$$P_{anh} = F \left[ \frac{w_F(1 + w_M)}{1 + w_F} - w_M \right] \quad \cdots(4.1.9)$$

$$P_{anh} = F \left[ \frac{w_F(1 + w_M) - w_M(1 + w_F)}{1 + w_F} \right] \quad \cdots(4.1.10)$$

$$P_{anh} = F \left( \frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(4.1.11)$$

全物質収支式に代入すると、母液量  $M$  [kg]を得る。

$$M = F - P_{anh} \quad \cdots(4.1.12)$$

$$M = F - F \left( \frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(4.1.13)$$

$$M = F \left( 1 - \frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(4.1.14)$$

$$M = F \left[ \frac{(1 + w_F) - (w_F - w_M)}{1 + w_F} \right] \quad \cdots(4.1.15)$$

$$M = F \left( \frac{1 + w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(4.1.16)$$

母液量あたりの結晶収量  $P_{\text{anh}}/M$  [kg-溶質/kg-溶液]は、次式のようになる。

$$\frac{P_{\text{anh}}}{M} = F \left( \frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) / F \left( \frac{1 + w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(4.1.17)$$

$$\frac{P_{\text{anh}}}{M} = \frac{w_F - w_M}{1 + w_M} \quad \cdots(4.1.18)$$

## 4. 2 水和物結晶の場合

水和物の結晶収量  $P_{\text{hyd}}$  [kg]を用いると、物質収支式は次式で表される。

$$\text{(全物質収支)} \quad F + W_s = M + W_s + P_{\text{hyd}} (= M + P) \quad \cdots(4.2.1)$$

$$\text{(成分物質収支)} \quad Fw_{F0} + \frac{W_s}{R} = Mw_{M0} + \frac{W_s}{R} + \frac{P_{\text{hyd}}}{R} (= Mw_{M0} + P/R) \quad \cdots(4.2.2)$$

ただし、 $R$ は無水物に対する水和物のモル質量比(= $M_{\text{hyd}}/M_{\text{anh}}$ )[-]。

成分収支式の右辺第3項は、次式のように変形することで、水和物中に含まれる無水物の重量  $P_{\text{anh}}$  [kg]を表すことが理解される。

$$\frac{P_{\text{hyd}}}{R} = \frac{P_{\text{hyd}}}{M_{\text{hyd}}/M_{\text{anh}}} = \left( \frac{M_{\text{anh}} \times n}{M_{\text{hyd}} \times n} \right) P_{\text{hyd}} = \left( \frac{P_{\text{anh}}}{P_{\text{hyd}}} \right) P_{\text{hyd}} = P_{\text{anh}} \quad \cdots(4.2.3)$$

ただし、 $M_{\text{anh}}$ と $M_{\text{hyd}}$ は無水物と水和物のモル質量[kg/mol]、 $n$ は物質量[mol]。

全物質収支式の $M$ を成分収支式に代入すると、溶液基準における水和物の結晶収量  $P_{\text{hyd}}$  [kg]を得る。

$$Fw_{F0} = (F - P_{\text{hyd}})w_{M0} + \frac{P_{\text{hyd}}}{R} \quad \cdots(4.2.4)$$

$$P_{\text{hyd}} \left( \frac{1}{R} - w_{M0} \right) = F(w_{F0} - w_{M0}) \quad \cdots(4.2.5)$$

$$P_{\text{hyd}} = \frac{F(w_{F0} - w_{M0})}{(1/R) - w_{M0}} \quad \cdots(4.2.6)$$

$$P_{\text{hyd}} = \frac{FR(w_{F0} - w_{M0})}{1 - R w_{M0}} \quad \cdots(4.2.7)$$

$w_0$ の式を用いると、溶媒基準における水和物の結晶収量  $P_{\text{hyd}}$  [kg]を得る。

$$P_{\text{hyd}} = FR \left[ \frac{w_F/(1+w_F) - w_M/(1+w_M)}{1 - \{Rw_M/(1+w_M)\}} \right] \quad \cdots(4.2.8)$$

$$P_{\text{hyd}} = FR \left[ \frac{w_F(1+w_M)/(1+w_F) - w_M}{(1+w_M) - Rw_M} \right] \quad \cdots(4.2.9)$$

$$P_{\text{hyd}} = FR \left[ \frac{\{w_F(1+w_M) - w_M(1+w_F)\}/(1+w_F)}{1 + (1-R)w_M} \right] \quad \cdots(4.2.10)$$

$$\boxed{P_{\text{hyd}} = \frac{FR(w_F - w_M)}{(1+w_F)[1 + (1-R)w_M]}} \quad \cdots(4.2.11)$$

全物質収支式に代入すると、母液量  $M$  [kg]を得る。

$$M = F - P_{\text{hyd}} \quad \cdots(4.2.12)$$

$$M = F - \frac{FR(w_F - w_M)}{(1+w_F)[1 + (1-R)w_M]} \quad \cdots(4.2.13)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\} - R(w_F - w_M)}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.14)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_F) + (1+w_F)(1-R)w_M - Rw_F + Rw_M}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.15)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_F) + (1+w_F)(w_M - Rw_M) - Rw_F + Rw_M}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.16)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_F) + (w_M - Rw_M) + w_F(w_M - Rw_M) - Rw_F + Rw_M}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.17)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_F) + w_M + w_Fw_M - Rw_Fw_M - Rw_F}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.18)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_F) + w_M(1+w_F) - Rw_F(1+w_M)}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.19)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_F)(1+w_M) - Rw_F(1+w_M)}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.20)$$

$$M = F \left[ \frac{(1+w_M)\{(1+w_F) - Rw_F\}}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(4.2.21)$$

$$\boxed{M = F \left( \frac{1+w_M}{1+w_F} \right) \left[ \frac{1 + (1-R)w_F}{1 + (1-R)w_M} \right]} \quad \cdots(4.2.22)$$

母液量あたりの結晶収量  $P_{\text{hyd}}/M$  [kg-溶質/kg-溶液]は、次式のようになる。

$$\frac{P_{\text{hyd}}}{M} = \frac{FR(w_F - w_M)}{(1+w_F)[1 + (1-R)w_M]} \bigg/ F \left( \frac{1+w_M}{1+w_F} \right) \left[ \frac{1 + (1-R)w_F}{1 + (1-R)w_M} \right] \quad \cdots(4.2.23)$$

$$\frac{P_{\text{hyd}}}{M} = \frac{R}{1 + (1-R)w_F} \left( \frac{w_F - w_M}{1 + w_M} \right) \quad \cdots(4.2.24)$$

## 5. 熱収支 [文献 3, 4]

原料溶液、種晶、晶析後の母液、結晶の比エンタルピーをそれぞれ  $i_F$ 、 $i_{sd}(\equiv i_P)$ 、 $i_M$ 、 $i_P$  [J/kg]、原料溶液側から冷却水側へ排出された熱量(冷却の伝熱量)を  $Q_c$  [J]とするととき、ジャケットを除く結晶缶周りの熱収支式は、次式で表される。

$$Fi_F + W_s i_{sd} - Q_c = Mi_M + Pi_P \quad [Pi_P \equiv W_s i_{sd} + P_c i_P] \quad \cdots(5.1)$$

比エンタルピー差( $i_F - i_M$ )および( $i_M - i_P$ )は、溶液と溶媒の比エンタルピーを等置して、次式で表される。

$$i_F - i_M = C_p(T_0 - T_f) \quad \cdots(5.2)$$

$$i_M - i_P = \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(5.3)$$

ただし、 $C_p$ は原料溶液の平均比熱容量[J/(kg·K)]、 $T_0$ は原料溶液の初期温度[K]、 $T_f$ は原料溶液の最終温度[K]、 $\Delta H_{\text{crys}}$ は晶析熱[J/kg]。

$i_F$ と $i_M$ は、次式のようになる。

$$i_F = i_M + C_p(T_0 - T_f) = (i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + C_p(T_0 - T_f) \quad \cdots(5.4)$$

$$i_M = i_P + \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(5.5)$$

$i_F$ と $i_M$ を熱収支式に代入し、全収支式より $M$ を消去すると、1バッチあたりの所要伝熱量 $Q_c$  [J]を得る。

$$F[(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + C_p(T_0 - T_f)] - Q_c = M(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P \quad \cdots(5.6)$$

$$F(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + FC_p(T_0 - T_f) - Q_c = (F - P_c)(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P \quad \cdots(5.7)$$

$$Fi_P + F\Delta H_{\text{crys}} + FC_p(T_0 - T_f) - Q_c = Fi_P + F\Delta H_{\text{crys}} - P_c i_P - P_c \Delta H_{\text{crys}} + P_c i_P \quad \cdots(5.8)$$

$$Q_c = FC_p(T_0 - T_f) + P_c \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(5.9)$$

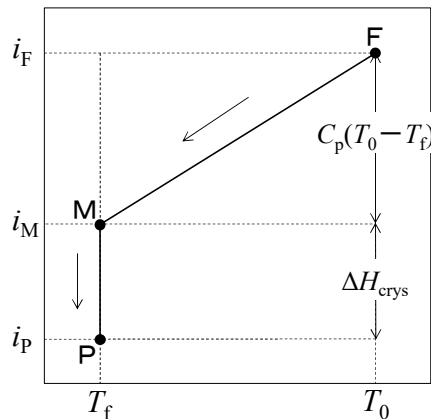


図 5.1 回分冷却晶析におけるエンタルピー推移の考え方

点Fの原料溶液を点Mまで冷却する。続いて、一部の溶質が結晶化して点Pへ移る。結晶化せずに残る溶質と溶媒(あわせて母液)は、点Mに留まる。組成の影響は、ここでは考慮していない。

## 6. 個数収支

### 6. 1 回分晶析の場合

回分晶析の場合は、非定常条件での偏微分方程式を解くことになる。ここでは簡単のため、操作前後での個数収支を考える。二次核発生や凝集など結晶個数の増減が起こらない理想成長条件下では、種晶添加個数  $N_s$  と製品結晶個数  $N_p$  は等しくなる。

$$N_s = N_p \quad \cdots(6.1.1)$$

種晶添加量  $W_s$  [kg] と結晶生産量  $P$  [kg](種晶量と結晶収量の和)は、それぞれ次式で表される。

$$W_s = N_s \phi_V \rho_c L_s^3 \quad \cdots(6.1.2)$$

$$P = N_p \phi_V \rho_c L_p^3 \quad \cdots(6.1.3)$$

上の2式を最初の個数収支式に代入すると、1バッチあたりの種晶添加量  $W_s$  [kg]を得る。

$$\frac{W_s}{\phi_V \rho_c L_s^3} = \frac{P}{\phi_V \rho_c L_p^3} \quad \cdots(6.1.4)$$

$$\boxed{W_s = P(L_s/L_p)^3} \quad \cdots(6.1.5)$$

$$W_s = (W_s + P_c)(L_s/L_p)^3 \quad [P = W_s + P_c] \quad \cdots(6.1.6)$$

$$W_s[1 - (L_s/L_p)^3] = P_c(L_s/L_p)^3 \quad \cdots(6.1.7)$$

$$W_s(L_p^3 - L_s^3)/L_p^3 = P_c L_s^3/L_p^3 \quad \cdots(6.1.8)$$

$$\boxed{W_s = \frac{P_c L_s^3}{L_p^3 - L_s^3}} \quad \cdots(6.1.9)$$

### 6. 2 連続晶析の場合

装置内における溶液濃度、結晶個数密度、粒径分布がすべての位置で均一であり、かつ装置内の結晶懸濁液がそのまま製品流として抜き出される完全混合槽型連続晶析装置(Mixed Suspension Mixed Product Removal Crystallizer, MSMPR 晶析装置)に対する個数収支式を導く。以下を仮定する。

- (ア) 定常状態である。
- (イ) 原料側に結晶は含まれない。
- (ウ) 結晶の破碎、凝集、溶解は起こらない。(個数の変化は起こらない。)
- (エ) 成長速度は粒径に依存しない。(ΔL 法則の成立。)



装置内の結晶粒子群は、供給流量  $Q$  による製品流および線成長速度  $G$  による成長流に乗って、粒径分布におけるある粒径幅  $\Delta L (=L \sim L+\Delta L)$  の範囲をある時間間隔  $\Delta t$  の間に出入りする。このとき、次の個数収支式が成り立つ。

$$\{(n_{IN}Q\Delta L\Delta t) - (n_{OUT}Q\Delta L\Delta t)\} + \{n(L)GV\Delta t\} - \{n(L+\Delta L)GV\Delta t\} = 0 \quad \cdots(6.2.1)$$

ただし、 $G$  は線成長速度[m/s]、 $L$  は結晶粒径[m]、 $n$  は結晶個数密度[#/m<sup>4</sup>]、 $n_{IN}$  は入口側の結晶個数密度[#/m<sup>4</sup>]、 $n_{OUT}$  は出口側の結晶個数密度[#/m<sup>4</sup>]、 $Q$  は体積流量[m<sup>3</sup>/s]、 $t$  は時間[s]、 $V$  は懸濁液体積[m<sup>3</sup>]。

第1・2項は製品流での個数収支、第3・4項は成長流での個数収支を表している。右辺は、結晶個数の時間変化量=0、すなわち定常状態であることを表している。ここで、仮定(イ)より  $n_{IN}=0$ 。さらに、装置内は完全混合であることから  $n_{OUT}=n(L)$ 。

$$[0 - n(L)Q\Delta L\Delta t] + [n(L)GV\Delta t - n(L+\Delta L)GV\Delta t] = 0 \quad \cdots(6.2.2)$$

$$-n(L)Q\Delta L\Delta t + (GV\Delta t)\{n(L) - n(L+\Delta L)\} = 0 \quad \cdots(6.2.3)$$

$$\frac{GV\Delta t[n(L) - n(L+\Delta L)]}{V\Delta L\Delta t} - \frac{Q\Delta L\Delta t n(L)}{V\Delta L\Delta t} = 0 \quad \cdots(6.2.4)$$

$$G \frac{n(L+\Delta L) - n(L)}{\Delta L} + \frac{Q}{V} n(L) = 0 \quad \cdots(6.2.5)$$

$$G \frac{n(L+\Delta L) - n(L)}{\Delta L} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \left[ \tau \equiv \frac{V}{Q} \right] \quad \cdots(6.2.6)$$

$\Delta L$  を無限小に近づけると、 $n(L)$  の導関数式が導かれる。

$$G \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \left[ \frac{dn(L)}{dL} \equiv \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{n(L+\Delta L) - n(L)}{\Delta L} \right] \quad \cdots(6.2.7)$$

$L=0$  のとき  $n(L)=n_0$  (核発生個数に相当)、 $L=L$  のとき  $n(L)=n$  の下で積分すると、MSMPR 晶析装置における個数基準の理論粒径分布式を得る。

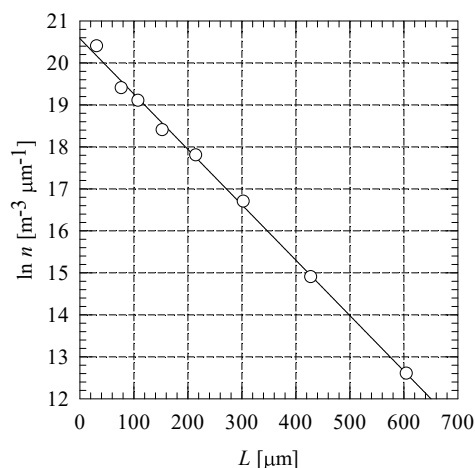
$$\int_{n_0}^n \frac{dn(L)}{n(L)} = -\frac{1}{G\tau} \int_0^L dL \quad \cdots(6.2.8)$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{L}{G\tau} \quad \cdots(6.2.9)$$

$$\boxed{n = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right)} \quad \cdots(6.2.10)$$

$$\ln n(L) = \ln n_0 - \frac{L}{G\tau} \quad \cdots(6.2.11)$$

対数個数密度  $\ln n(L)$  と代表粒径  $L$  の測定データをグラフ用紙に点綴し、線形近似式に当てはめる(population density plot)。ここで、滞留時間  $\tau (=V/Q)$  は操作因子に相当する。既存の装置を用いる場合は、供給流量  $Q$  が直接の操作因子となる。滞留時間  $\tau$  を決めると、傾きから線成長速度  $G$  が決まる。さらに、切片から核発生個数  $n_0$  を読み取り、次式より核発生速度  $B_0$  が決まる。



$$n_0 = \left( \frac{dN}{dL} \right)_{L=0} = \left( \frac{dN}{dt} \right)_{L=0} \left( \frac{dt}{dL} \right)_{L=0} = \frac{B_0}{G} \quad \dots(6.2.12)$$

## 7. 冷却操作

操作初期は緩やかに冷却して過飽和の生成速度を緩やかとし、種晶が成長して過飽和の消費量に余裕の出る操作後半において冷却速度を大きくする。そうすることで、終始、溶質濃度が準安定域内に保持された状態で操作できる(制御冷却) [文献 5, 6]。種晶の粒径は事前に揃えておくので、結晶の破碎や凝集さえ抑止できれば、粒径の均質な結晶を生産することができる。冷却速度と結晶化速度(核発生と成長)を均衡させることが工学的指針となる。 [文献 7-9]

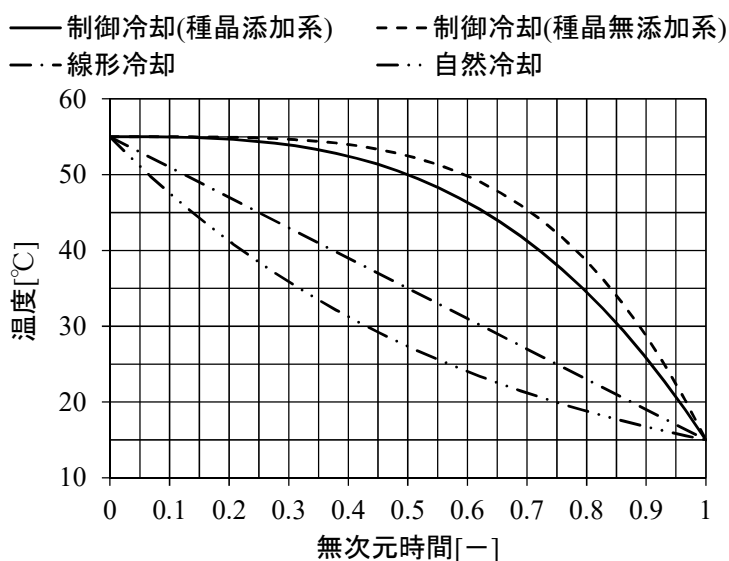


図 7.1 冷却曲線の例

冷却に伴う過飽和の生成速度と結晶成長に伴う消費速度を等置する。

$$\frac{d(V\Delta C)}{dt} = \frac{dW_{\text{tot}}}{dt} \quad \dots(7.1)$$

ただし、 $V$ は液体積[m<sup>3</sup>]、 $\Delta C(=C-C^*)$ は過飽和度[kg/m<sup>3</sup>]、 $t$ は時間[s]、 $W_{\text{tot}}$ は全結晶質量[kg]。装置内の液体積  $V$  を定数とみなし、温度  $T$  の時間微分項をつくる。さらに、全結晶質量  $W_{\text{tot}}$  を粒子特性に関する式に置き換え、線成長速度  $G$  と時間  $t$  を用いて粒径  $L$  を消去する。

$$V \frac{d(\Delta C)}{dt} + (\Delta C) \frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} (N\phi_v \rho_c L^3) \quad \dots(7.2)$$

ただし、 $N$ は結晶個数[#]、 $\phi_v$ は体積形状係数[-]、 $\rho_c$ は結晶密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $L$ は結晶粒径[m]。

$$V \frac{d(\Delta C)}{dt} + 0 = (N\phi_v \rho_c) \frac{d}{dL} (L^3) \frac{dL}{dt} \quad \dots(7.3)$$

$$V \frac{d}{dt} (C - C^*) \frac{dT}{dt} = (N\phi_v \rho_c) (3L^2) G \quad \dots(7.4)$$

ただし、 $C$  は溶質濃度[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]、 $C^*$  は溶解度[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]、 $G$  は線成長速度[ $\text{m}/\text{s}$ ]。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V\rho_c G(L_s + Gt)^2}{V\left(\frac{dC^*}{dT} - \frac{dC}{dT}\right)} \quad [L \equiv L_s + Gt] \quad \cdots(7.5)$$

ただし、 $L_s$  は種晶の初期粒径[ $\text{m}$ ]。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V\rho_c G(L_s^2 + 2GL_s t + G^2 t^2)}{V\left(\frac{dC^*}{dT} - \frac{dC}{dT}\right)} \quad \cdots(7.6)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V\rho_c GL_s^2}{V\left(\frac{dC^*}{dT} - \frac{dC}{dT}\right)} \left[ 1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad \cdots(7.7)$$

溶解度曲線が一次の多項式( $C^* = a + bT$ )で表されるものとする。

$$\frac{dC^*}{dT} = b \quad \cdots(7.8)$$

溶質濃度  $C$  は、温度に依存しない。

$$\frac{dC}{dT} = 0 \quad \cdots(7.9)$$

上の2式を冷却速度式にそれぞれ代入すると、種晶添加系における制御冷却速度式を得る。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V\rho_c GL_s^2}{V(b-0)} \left[ 1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad \cdots(7.10)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3W_s G}{bVL_s} \left[ 1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad [W_s \equiv N\phi_V\rho_c L_s^3] \quad \cdots(7.11)$$

$$\boxed{-\frac{dT}{dt} = k_{cs} \left[ 1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right]} \quad \left[ k_{cs} \equiv \frac{3W_s G}{bVL_s} \right] \quad \cdots(7.12)$$

境界条件  $t=0 \sim t$ 、 $T=T_0 \sim T$  の下で積分する。

$$\int_{T_0}^T (-dT) = k_{cs} \int_0^t \left[ 1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] dt \quad \cdots(7.13)$$

$$T_0 - T = k_{cs} \left[ t \Big|_0^t + 2\frac{G}{L_s} \left[ \frac{t^2}{2} \right]_0^t + \left(\frac{G}{L_s}\right)^2 \left[ \frac{t^3}{3} \right]_0^t \right] \quad \cdots(7.14)$$

$$T_0 - T = k_{cs} t \left[ 1 + \frac{Gt}{L_s} + \frac{1}{3} \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad \cdots(7.15)$$

境界条件  $t=0 \sim \tau$ 、 $T=T_0 \sim T_f$  の下で積分する。

$$T_0 - T_f = k_{cs} \tau \left[ 1 + \frac{G\tau}{L_s} + \frac{1}{3} \left( \frac{G\tau}{L_s} \right)^2 \right] \quad \cdots(7.16)$$

2式の比をとり  $T$  について整理すると、種晶添加系における制御冷却曲線の式を得る。

$$\frac{T_0 - T}{T_0 - T_f} = \frac{t}{\tau} \left[ \frac{1 + (Gt/L_s) + (1/3)(Gt/L_s)^2}{1 + (G\tau/L_s) + (1/3)(G\tau/L_s)^2} \right] \quad \cdots(7.17)$$

$$\boxed{T = T_0 - (T_0 - T_f) \left( \frac{t}{\tau} \right) \left[ \frac{1 + (Gt/L_s) + (1/3)(Gt/L_s)^2}{1 + (G\tau/L_s) + (1/3)(G\tau/L_s)^2} \right]} \quad (\text{seeded}) \quad \cdots(7.18)$$

ただし、 $\tau$  は回分冷却時間[s]。

線成長速度  $G$  は、時間によって変化することから、冷却曲線の形状も時々刻々変化する。そこで、 $G$  を含まない式に簡略化する。

$$1 + (Gt/L_s) + (1/3)(Gt/L_s)^2 \approx (1/3)(Gt/L_s)^2 \quad \cdots(7.19)$$

$$1 + (G\tau/L_s) + (1/3)(G\tau/L_s)^2 \approx (1/3)(G\tau/L_s)^2 \quad \cdots(7.20)$$

$T$  の式に代入すると、簡略化された制御冷却曲線式を得る。

$$T = T_0 - (T_0 - T_f) \left( \frac{t}{\tau} \right) \left[ \frac{(1/3)(Gt/L_s)^2}{(1/3)(G\tau/L_s)^2} \right] \quad \cdots(7.21)$$

$$\boxed{T = T_0 - (T_0 - T_f) \left( \frac{t}{\tau} \right)^3} \quad (\text{seeded}) \quad \cdots(7.22)$$

この近似はかなり強引であるが、工学的には厳密式よりも安全側に設計された式になっている。

冷却開始から終了までに要する回分冷却時間  $\tau$  [s] は、次式で表される。

$$\boxed{\tau = \frac{L_p - L_s}{G_{\max}}} \quad (\text{seeded}) \quad \cdots(7.23)$$

ただし、 $G_{\max}$  は最大許容線成長速度[m/s]、 $L_p$  は製品結晶粒径[m]、 $L_s$  は種晶粒径[m]。

回分晶析の場合、過飽和度が時間とともに減少するため、線成長速度も時間変化する。より安全側で設計するため、操作前後の濃度差を過飽和度として表される最大許容線成長速度を用いる。【文献 10】

## 8. 攪拌操作

### 8. 1 攪拌速度

攪拌槽内のすべての固体粒子が流動している状態を完全浮遊状態という。Zwietering の方法によれば、固体粒子が1個も槽底に1~2秒を越えて留まっていない状態にあるときの攪拌速度を完全浮遊攪拌速度  $N_{JS}$  [1/s] と定義する【文献 11】。この値に10%程度の余裕を見込んだものを実際の攪拌速度  $n$  [1/s] とする。

$$N_{JS} = \frac{Sv^{0.10}d_p^{0.20}(g\Delta\rho/\rho_L)^{0.45}X^{0.13}}{d^{0.85}} \quad \cdots(8.1.1)$$

ただし、 $d$  は攪拌翼径[m]、 $d_p$  は粒径[m]、 $g$  は重力加速度[m/s<sup>2</sup>]、 $S$  は装置形状の幾何学的因子[-]、 $X$  は百分率基準の固体粒子濃度(=(固体重量/液体重量)×100)[wt%]、 $v$  は動粘度(= $\mu/\rho$ )、 $\Delta\rho$  は固体(S)と液体(L)の密度差[kg/m<sup>3</sup>]。

表 8.1.1 Zwietering 式の幾何学的形状因子  $S$  [文献 12]

攪拌翼形状	$d/D_T$	$C/D_T$	$S$	
			平底槽底	皿形槽底
平板タービン	1/3	1/4	7	5.2
平板パドル	1/3	1/4	7.5	5.6
傾斜パドル	1/3	1/4	5	4.6
プロペラ	1/3	1/4	9	8.2
アンカー	0.96	0.02	7	7

$C$  : 槽底から攪拌翼までの距離(翼取付高さ)、 $d$  : 攪拌翼径、 $D_T$  : 槽径

## 8. 2 攪拌所要動力

攪拌所要動力  $P$  の一般式は、粘性項  $P_L$  と慣性項  $P_T$  と重力項  $P_G$  の和で表される。

$$P=P_L+P_T+P_G \quad \cdots(8.2.1)$$

粘性項  $P_L$  は、翼が受ける粘性抵抗  $\tau A$  と翼先端速度  $u$  の積で与えられる。

$$P_L=\tau Au=(\mu nd^2)(\pi nd)\propto \mu n^2 d^3 \quad \cdots(8.2.2)$$

$$P_L=K_L\mu n^2 d^3 \quad \cdots(8.2.3)$$

慣性項  $P_T$  は、翼が受ける慣性抵抗  $R_f$  と翼先端速度  $u$  の積で与えられる。

$$P_T=R_f u=C_D A(\rho u^2/2)u\propto \rho A u^3=\rho d^2(\pi nd)^3\propto \rho d^2(nd)^3=\rho n^3 d^5 \quad \cdots(8.2.4)$$

$$P_T=K_T\rho n^3 d^5 \quad \cdots(8.2.5)$$

重力項  $P_G$  は、翼が受ける重力抵抗  $\rho g V$  と翼先端速度  $u$  の積で与えられる。

$$P_G=\rho g V u\propto \rho g d^3(\pi nd)\propto \rho g n d^4 \quad \cdots(8.2.6)$$

$$P_G=K_G\rho g n d^4 \quad \cdots(8.2.7)$$

$P_L$  と  $P_T$  と  $P_G$  の式を  $P$  の式に代入する。

$$P=K_L\mu n^2 d^3+K_T\rho n^3 d^5+K_G\rho g n d^4 \quad \cdots(8.2.8)$$

$$N_p=P/\rho n^3 d^5=K_L(\mu n^2 d^3/\rho n^3 d^5)+K_T+K_G(\rho g n d^4/\rho n^3 d^5)=K_L/(\rho n d^2/\mu)+K_T+K_G/(n^2 d/g)=K_L/Re+K_T+K_G/Fr \quad \cdots(8.2.9)$$

フルード数無視の条件 (邪魔板が装着されて、内部液の旋回渦流が抑止される条件) では次式となる。

$$N_p = \frac{K_L}{Re} + K_T \quad \cdots(8.2.10)$$

乱流条件では次式となる。

$$N_p \approx K_T \quad (Re>10^4\sim 10^5) \quad \cdots(8.2.11)$$

ただし、 $K_L$  は層流定数、 $K_T$  は乱流定数。

多段翼の場合は、動力数  $N_p$  に翼段数を乗じる。固液系攪拌の場合は、液密度  $\rho$  を懸濁液密度  $\rho_{sl}$  に置き換えると、均一液相系と同じ扱いができる。 [文献 13]

$$P = N_p \rho_s n^3 d^5 \quad [\rho_{sl} \equiv \varepsilon \rho + (1 - \varepsilon) \rho_s] \quad \cdots(8.2.12)$$

回分晶析の場合は、最大懸濁率 $(1 - \varepsilon)_{\max}$ を用いる。

$$\rho_{sl} = \varepsilon_{\min} \rho + (1 - \varepsilon)_{\max} \rho_s \quad \cdots(8.2.13)$$

ただし、 $d$ は攪拌翼径[m]、 $n$ は攪拌速度[1/s]、 $N_p$ は動力数[-]、 $P$ は攪拌所要動力[W]、 $\varepsilon$ は空隙率[-]、 $\rho_s$ は固体密度[kg/m<sup>3</sup>]。

表 8.2.1 おもな攪拌翼における  $K_L$  と  $K_T$  [文献 14]

攪拌翼	$K_L$	$K_T$
平板タービン翼	65	5.75
平板パドル翼	36.5	1.70
プロペラ翼	41.0	0.32
アンカー翼	300	0.35

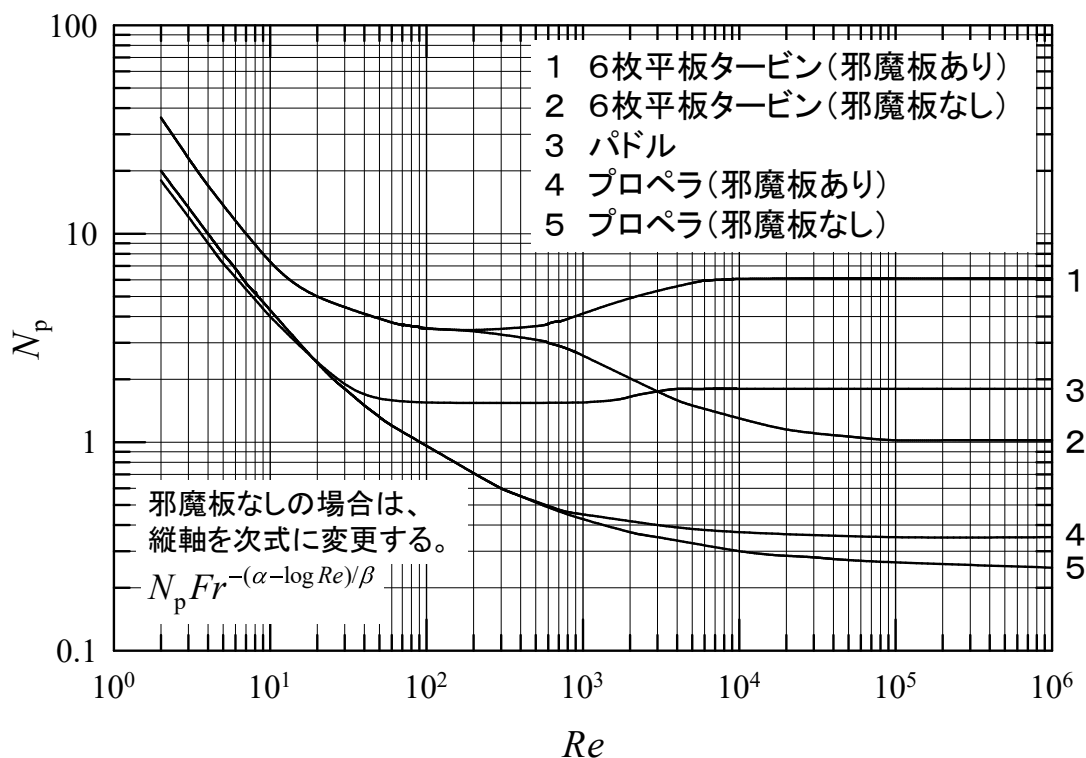


図 8.2.1 動力特性曲線の例 [文献 15]

- ①攪拌レイノルズ数  $Re$  を求める。
- ②攪拌翼の種類と邪魔板の有無をもとに曲線の番号を決める。
- ③動力数  $N_p$  を読み取る。\*\*\*
- ④攪拌所要動力  $P$  を求める。 $(P = N_p \rho n^3 d^5)$  \*\*\*

\*邪魔板なしの場合は、 $N_p$  を動力関数  $\Phi = N_p Fr^{-(\alpha - \log_{10} Re)/\beta}$  に置き換える。 $\alpha = 1, \beta = 40$ (タービン翼)

\*\*羽根段数が複数段となる場合は、動力数  $N_p$  に羽根段数を乗じる。

\*\*\*液中に固体粒子が含まれる場合は、液密度  $\rho$  を懸濁液密度  $\rho_{sl}$  に置き換える。

$$\rho_{sl} = \varepsilon\rho + (1-\varepsilon)\rho_s \quad \text{ただし、}\varepsilon\text{は懸濁率[-]、}\rho_s\text{は固体密度[kg/m}^3\text{]。}$$

## 9. 物質移動

### 9. 1 総括成長速度

工学的な結晶成長過程は、溶質の物質移動過程と表面集積過程の直列モデルで表される。溶質の物質移動速度および表面集積速度は、それぞれ次式で表される。

$$R_m = k_d(C - C_i) \quad \cdots(9.1.1)$$

$$R_m = k_r(C_i - C^*)^r \quad \cdots(9.1.2)$$

ただし、 $C$  は液本体の溶質濃度[ $\text{kg/m}^3$ ]、 $C_i$  は固液界面の溶質濃度[ $\text{kg/m}^3$ ]、 $C^*$  は溶解度[ $\text{kg/m}^3$ ]、 $k_d$  は境膜物質移動係数[ $\text{m/s}$ ]、 $k_r$  は表面集積速度係数[ $\text{m/s}$ ]、 $r$  は定数[-]。

いずれの式を用いても質量成長速度  $R_m$  を計算することができるが、いずれも計測困難な固液界面濃度  $C_i$  が含まれているため、不便である。固液界面濃度  $C_i$  を含まない総括成長速度式を次式で定義する。

$$\text{(質量濃度)} \quad R_m = K_G(C - C^*)^g \quad \cdots(9.1.3)$$

$$\text{(溶液基準質量分率)} \quad R_m = K_G\rho(w_0 - w_0^*)^g \quad \cdots(9.1.4)$$

$$\text{(溶媒基準質量分率)} \quad R_m = K_G\rho\left(\frac{w}{1+w} - \frac{w^*}{1+w^*}\right)^g \quad \cdots(9.1.5)$$

ただし、 $g$  は定数(多くの場合、1 から 2 の間[文献 16, 17])、 $K_G$  は総括成長速度係数[ $\text{m/s}$ ]、 $w$  は溶媒基準質量分率[ $\text{kg-溶質/kg-溶媒}$ ]、 $w_0$  は溶液基準質量分率[ $\text{kg-溶質/kg-溶液}$ ]、 $\rho$  は溶液密度[ $\text{kg/m}^3$ ]。

$g=1$  のとき、結晶成長過程の総括抵抗  $1/K_G$  は、物質移動抵抗  $1/k_d$  と表面集積抵抗  $1/k_r$  の和で表される。

$$\boxed{\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}} \quad (g=1) \quad \cdots(9.1.6)$$

拡散律速の場合( $1/k_d \gg 1/k_r$ )は、近似的に  $K_G \doteq k_d$  が成り立つ。

線成長速度  $G$  [m/s]は、質量成長速度  $R_m$  [kg/( $\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )]の定義式より導かれる。

$$R_m \equiv \frac{1}{A} \frac{dW}{dt} \quad \cdots(9.1.7)$$

$$R_m = \frac{1}{N\phi_s L^2} \frac{d(N\phi_v \rho_c L^3)}{dt} \quad \left[ W \equiv N\phi_v \rho_c L^3, A \equiv N\phi_s L^2 \right] \quad \cdots(9.1.8)$$

$$R_m = \frac{3L^2 \phi_v \rho_c}{\phi_s L^2} \frac{dL}{dt} \quad \cdots(9.1.9)$$

$$R_m = \frac{3\phi_v \rho_c}{\phi_s} G \quad \left[ G \equiv \frac{dL}{dt} \right] \quad \cdots(9.1.10)$$

$$G = \frac{\phi_s R_m}{3\phi_v \rho_c} \quad \dots(9.1.11)$$

ただし、 $A$ は結晶表面積[m<sup>2</sup>]、 $L$ は結晶粒径[m]、 $N$ は結晶個数[#]、 $W$ は結晶重量[kg]、 $t$ は時間[s]、 $\phi_v$ は体積形状係数[-]、 $\phi_s$ は面積形状係数[-]、 $\rho_c$ は結晶密度[kg/m<sup>3</sup>]。

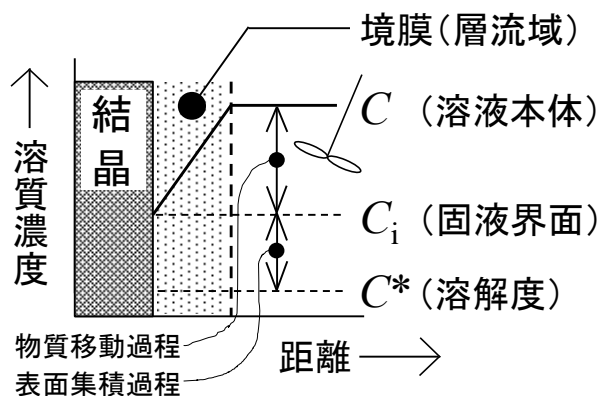


図 9.1.1 結晶成長における境界膜モデル [文献 16, 17]

## 9. 2 物質移動係数

境界膜物質移動係数  $k_d$  [m/s] の温度依存式は、次式で表される。

$$k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right) \quad (\text{一般に、}\Delta E_d=10\sim 20 \text{ kJ/mol [文献 18]}) \quad \dots(9.2.1)$$

$k_{d0}$  は温度依存項を含まない境界膜物質移動係数[m/s]、 $R$  は気体定数[J/(K·mol)]、 $T$  は温度[K]、 $\Delta E_d$  は物質移動過程の活性化エネルギー[J/mol]。

$k_{d0}$  の推算には、攪拌槽内における固体粒子の溶解速度係数またはイオン交換速度係数  $k_L$  [m/s] の推算式を用いる。Levins & Glastonbury は、次式を報告している。 [文献 19]

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + 0.5 \left( \frac{\varepsilon^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \right)^{0.62} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right) \quad \left[ \varepsilon \equiv \frac{P}{\rho_{sl} V} \right] \quad \dots(9.2.2)$$

ただし、 $\mathcal{D}$  は拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $d_p$  は固体粒子径[m]、 $\varepsilon$  は液重量あたり攪拌所要動力[W/kg]。

石井・藤田は、結晶の溶解実験に基づき、次式を報告している。 [文献 20]

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 0.100 \left( \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu} \right)^{0.690} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{0.5} \quad \left[ \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu} = 1 \sim 100 \right] \quad \dots(9.2.3)$$

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 0.0264 \left( \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu} \right)^{1.00} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{0.5} \quad \left[ \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu} = 100 \sim 1500 \right] \quad \dots(9.2.4)$$

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 0.549 \left( \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu} \right)^{0.633} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{0.5} \quad \left[ \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu} = 1500 \sim 15000 \right] \quad \dots(9.2.5)$$



ただし、 $d$ は攪拌翼径[m]、 $d_p$ は粒径[m]、 $D_T$ は槽径[m]、 $n$ は攪拌速度[1/s]、 $\nu$ は動粘度[m<sup>2</sup>/s]( $=\mu/\rho$ )。

液相拡散係数  $\mathcal{D}$  の推算については、Wilke & Chang (ウイルケーチャン)の式が知られている。[文献 21]

$$\mathcal{D} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\gamma M)^{1/2} T}{\mu \nu_m^{0.6}} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad \cdots(4.2.3)$$

ただし、 $M$ は溶媒のモル質量[g/mol]、 $T$ は温度[K](変温系の場合は、初期と最終の算術平均温度  $T_{av}$  を用いる)、 $\gamma$ は溶媒の会合度(水溶媒のとき  $\gamma=2.6$ )、 $\mu$ は液粘度[cP](1 cP=0.001 Pa·s)、 $\nu_m$ は大気圧下の沸点における溶質の分子容[cm<sup>3</sup>/mol]であり、推算に必要な情報を別表から読み取る必要がある。ただし、別表もすべての物質に対応している訳ではない。ここでは、 $\nu_m$ を近似的に溶質のモル体積に置き換える。

表面集積速度係数  $k_r$  [m/s]の報告例は、一部に限られる。

$$\text{(硫酸カリウム)} \quad k_r = 1.24 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{17.2 \times 10^3}{RT}\right) \quad \cdots(9.2.6) \quad [\text{文献 20}]$$

$$\text{(硫酸銅一水和物)} \quad k_r = 4.87 \times 10^7 \exp\left(-\frac{12.3 \times 10^3}{RT}\right) \quad \cdots(9.2.7) \quad [\text{文献 22}]$$

$$\text{(過塩素酸ナトリウム)} \quad k_r = 4.6 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{16.9 \times 10^3}{RT}\right) \quad \cdots(9.2.8) \quad [\text{文献 23}]$$

ただし、上3式の $\Delta E_r$ 項の単位は[cal/(mol·K)]、気体定数  $R$ は1.987 cal/(mol·K)。

## 10. 粒径分布

### 10.1 回分晶析の場合

厳密には非定常条件での偏微分方程式を数値的に解くことになるが、ここでは簡単のため、粒径分布の一般式を考える。正規分布は、分布の幅を表す標準偏差  $\sigma$  と分布の中心位置を表す平均  $\mu$  の2変数で表される。

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(L-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad \cdots(10.1.1)$$

製品結晶の標準偏差  $\sigma_p$ は、製品結晶の積算ふるい下84.13%径  $L_{84.13}$  と15.87%径  $L_{15.87}$  を用いて表される。

$$\sigma_p = \frac{L_{p,84.13} - L_{p,15.87}}{2} \quad \cdots(10.1.2)$$

$L_{p,i}$ は、種晶の積算ふるい下径  $L_{s,i}$  を用いて次式で表される。

$$L_{p,i} = L_{s,i} + G_{av} \tau \quad \cdots(10.1.3)$$

成長速度の粒径依存性は無いものと仮定して  $\sigma_p$  の式に代入すると、種晶の情報が反映された式を得る。

$$\sigma_p = \frac{L_{s,84.13} - L_{s,15.87}}{2} \quad \cdots(10.1.4)$$

上式は、種晶の標準偏差  $\sigma_s$  に等しい。

同様にして、製品結晶の平均粒径  $L_{p,50}$  ( $=\mu_p$ )は、次式で表される。

$$L_{p,50} = L_{s,50} + G_{av} \tau \quad \cdots(10.1.5)$$

$\sigma_p$  と  $L_{p,50}$  ( $=\mu_p$ ) の式を正規分布式に代入すると、製品結晶の理論的な粒径分布式を得る。

$$y = \frac{1}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(L - \mu_p)^2}{2\sigma_p^2} \right] \quad \cdots(10.1.6)$$

変動係数  $CV$  は、標準偏差と平均の比で定義される。値が小さい程、粒径のバラツキが小さい。

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots(10.1.7)$$

$\sigma$  の式を代入すると、積算ふるい下径で表された  $CV$  の一般式を得る。

$$CV = \frac{L_{84.13} - L_{15.87}}{2L_{50}} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots(10.1.8)$$

成長速度の粒径依存性は無いものとして  $L_{p,i}$  の式を代入すると、種品の情報が反映された次式を得る。

$$CV = \frac{L_{s,84.13} - L_{s,15.87}}{2L_{p,50}} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots(10.1.9)$$

工業的には、 $CV20\%$ 程度が望ましいとされており、単分散分布の目安となる。[文献 24]

## 10.2 連続晶析の場合 [文献 25, 26]

$j$  次の分布モーメント  $m_j$  [ $m^j/m^3$ ] と変動係数  $CV_j$  は、次式で表される。

$$m_j = \int_0^\infty L^j n(L) dL \quad \cdots(10.2.1)$$

$$CV_j = \sqrt{\frac{m_j m_{j+2}}{m_{j+1}^2}} - 1 \quad \left[ \bar{L} \equiv L_{j+1,j} = \frac{m_{j+1}}{m_j} \right] \quad \cdots(10.2.2)$$

上式において、 $j=0$ (個数基準)、 $1$ (長さ基準)、 $2$ (面積基準)、 $3$ (体積または質量基準)である。

質量基準の積算ふるい下分布  $U_3(L)$  [-] は、次式のように導かれる。

$$U_3(L) \equiv \frac{M(L)}{M_T} = \frac{\int_0^L \phi_V \rho_c L^3 n(L) dL}{\int_0^\infty \phi_V \rho_c L^3 n(L) dL} = \frac{\int_0^L (\phi_V \rho_c L^3) n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL}{\int_0^\infty (\phi_V \rho_c L^3) n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL} \quad \cdots(10.2.3)$$

$$U_3(X) = \frac{\phi_V \rho_c n_0 \int_0^X (G\tau)^3 X^3 \exp(-X)(G\tau) dX}{\phi_V \rho_c n_0 \int_0^\infty (G\tau)^3 X^3 \exp(-X)(G\tau) dX} = \frac{\int_0^X X^3 \exp(-X) dX}{\int_0^\infty X^3 \exp(-X) dX} \quad \cdots(10.2.4)$$

$$U_3(X) = 1 - \left( 1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) \exp(-X) \quad \cdots(10.2.5)$$

$U_3(X)$ に 0.5 を代入したときの  $X(=X_{3,50})$ を数値的に解くと、質量基準のメジアン径  $L_{3,50}$  を得る。

$$L_{3,50} = 3.67G\tau \quad \cdots(10.2.6)$$

質量基準の無次元頻度分布  $f_3(X)$ は、次式となる。

$$f_3(X) \equiv \frac{dU_3(X)}{dX} = \frac{1}{6} X^3 \exp(-X) \quad \cdots(10.2.7)$$

極値を求めると、質量基準のモード径  $L_{3,m}$ を得る。

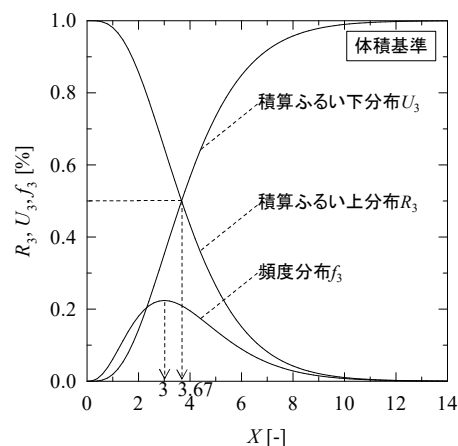
$$L_{3,m} = 3G\tau \quad \cdots(10.2.8)$$

体積平均径  $L_{4,3}$ は、次式で与えられる。

$$L_{4,3} = 4G\tau \quad \cdots(10.2.9)$$

質量基準の変動係数  $CV_3 [-]$ は、次式となる。

$$CV_3 = 0.5 (50\%) \quad \cdots(10.2.10)$$



## 参考文献

- [1] 化学工学会編; 分離プロセス工学の基礎, 朝倉書店(2009), 5.4 章
- [2] 大野光之(著)『初歩から学ぶ化学装置設計』工業調査会(2009), 9 章
- [3] J. Nývlt; Design of crystallizers, CRC Press(1992), Chapter 4 Materials and heat balance of crystallizers
- [4] 松岡正邦; 結晶化学, 培風館(2002), 4.2 章 物質収支と熱収支
- [5] A.D. Randolph, M.A. Larson; Theory of particulate processes, Academic Press(1971)
- [6] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann(2001), pp.407-412
- [7] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.432-433
- [8] 久保田徳昭, 松岡正邦; 改訂 分かり易い晶析操作, 分離技術会(2009), pp.45-46
- [9] J.W. Mullin and J. Nývlt; Programmed cooling of batch crystallizers, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 369-377 (1971)
- [10] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann(2001), pp.423-429
- [11] T. N. Zwietering; *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 244-253 (1958)
- [12] J.R. Couper, W.R. Penny, J.R. Fair; Chemical Process Equipment: Selection and Design 3<sup>rd</sup> Ed., Butterworth-Heinemann(2012), Chapter 10 Mixing and Agitation
- [13] 加藤禎人; 攪拌槽の操作・設計のための計算法と実験法 改訂増補版, 情報機構(2015), p.153
- [14] W.L.McCabe, J.C. Smith, P. Harriott; Unit Operations of Chemical Engineering 7<sup>th</sup> Ed.McGraw-Hill(2004), Chapter 9 Agitation and Mixing of Liquids (Table 9.2)
- [15] 化学工学協会編; 化学工学便覧 改訂四版, 丸善(1978), 18 章攪拌および混合
- [16] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann(2001), pp.225-228
- [17] 久保田徳昭, 松岡正邦; 改訂 分かり易い晶析操作, 分離技術会(2009), pp.26-28
- [18] A. Lewis, M. Seckler, H. Kramer, G. Rosmalen; Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications (2015), p.119
- [19] D.M. Levins and J.R. Glastonbury; *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **50**, 132-146(1972)
- [20] 石井 勉, 藤田重文; 化学工学, **29**, 316-321(1965)
- [21] C.R. Wilke and P. Chang; *AIChE J.*, **1**, 264-270 (1955)
- [22] 谷本 明, 小林 宏二, 藤田 重文; 化学工学, **27**, 424-428 (1965)
- [23] 城塚 正, 豊倉 賢, 後藤 典弘; 化学工学, **29**, 122-125 (1965)
- [24] 滝山博志, 山崎康夫, 西田貴裕; 化学工学会誌 **72**,130-134(2008)
- [25] A.D. Randolph, M.A. Larson; Theory of particulate processes, Academic Press(1971), pp.41-78
- [26] 三上貴司; 連続晶析(解説資料), 新潟大学晶析工学研究室 <http://crystallization.eng.niigata-u.ac.jp/>

令和3年3月28日作成

令和3年9月8日改訂

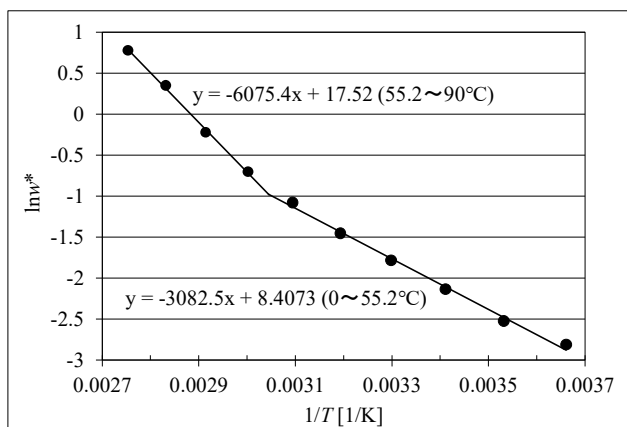
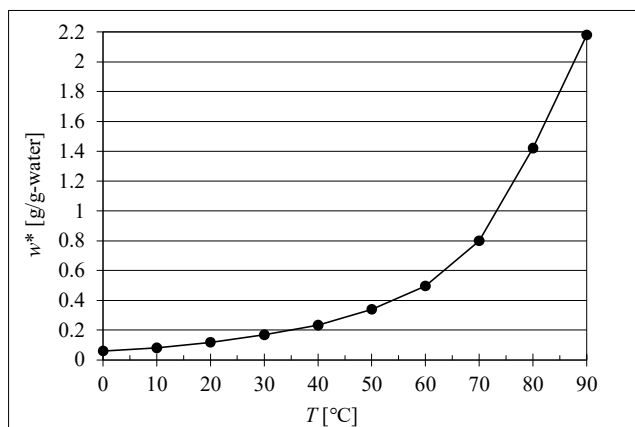
### 設計計算

溶質	硫酸カリウムアルミニウム 12水和物	種晶のふるい下 15.87%径 $L_{s,15.87}$	0.02 mm
溶媒	水	種晶のふるい下 84.13%径 $L_{s,84.13}$	0.18 mm
溶質の分子量( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ )	474	種晶の体積形状係数 $\phi_V$	0.471(正八面体)
溶媒の分子量( $H_2O$ )	18	種晶の面積形状係数 $\phi_S$	3.46(正八面体)
操作方式	回分	結晶密度 $\rho_c$	1760 kg/m <sup>3</sup>
過飽和生成法	冷却	原料濃度 $w_F$	初期温度の溶解度
装置形状	平底円筒槽	母液濃度 $w_M$	最終温度の溶解度
装置容積 $V_T$	最大懸濁液量の 1.5 倍	溶液密度 $\rho$	1064 kg/m <sup>3</sup>
槽径-液深比 $H/D_T$	1	溶液粘度 $\mu$	0.001 Pa·s
槽径-翼径比 $d/D_T$	1/3	溶液の平均比熱容量 $C_p$	4200 J/(kg·K)
攪拌翼形状	パドル	溶液の熱伝導度 $k$	0.60 W/(m·K)
翼ひねり角 $\theta$	45°	初期温度 $T_0$	58°C
翼段数 $N$	1	最終温度 $T_f$	28°C
攪拌速度 $n$	完全浮遊攪拌速度の 10%増し	晶析熱 $\Delta H_{crvs}$	42420 J/mol-溶質
邪魔板	有	重力加速度 $g$	9.81 m/s <sup>2</sup>
結晶生産量 $P$	1000 kg/batch	気体定数 $R$	8.314 J/(mol·K)
製品結晶の粒径 $L_p(L_{p,50})$	1.0 mm	物質移動の活性化エネルギー $\Delta E_d$	15000 J/mol
製品結晶の形状	種晶に等しい	総括成長速度式のべき数 $g$	1
種晶の粒径 $L_s(L_{s,50})$	0.10 mm		

付表1 カリミヨウバン 12水の溶解度データ

R.H. Perry, D.W. Green; Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th Ed.(1997), Table2-120

$T$ [°C]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$w^*$ [kg-溶質/kg-水]	0.06	0.08	0.118	0.1678	0.234	0.34	0.495	0.8	1.42	2.18



付図2 カリミヨウバン 12水の溶解度データ

①最終の母液濃度  $w_M$

$$\ln w_M = (-3082.5)/(273.15 + T_f) + 8.4073 = (-3082.5)/(273.15 + 28) + 8.4073 = -1.8284$$

$$w_M = e^{-1.7609} = 0.16067 \text{ kg-溶質/kg-溶媒} \doteq \boxed{0.161 \text{ kg-溶質/kg-溶媒}}$$

②最終の母液量あたり結晶収量  $P_c/M$

$$\ln w_F = (-6075.4)/(273.15 + T_0) + 17.52 = (-6075.4)/(273.15 + 58) + 17.52 = -0.82636$$

$$w_F = e^{-0.82636} = 0.43763 \text{ kg-溶質/kg-溶媒}$$

$$R = M_{\text{hyd}}/M_{\text{anh}} = 474/[474 - (18)(12)] = 1.8372$$

$$P_c/M (= P_{\text{hyd}}/M) = [R/\{1 + (1 - R)w_F\}][(w_F - w_M)/(1 + w_M)]$$

$$P_c/M = [(1.8372)/\{1 + (1 - 1.8372)(0.43763)\}][(0.43763 - 0.16067)/(1 + 0.16067)] = 0.69189 \doteq \boxed{0.692}$$

③種晶添加量  $W_s$

$$W_s = P(L_s/L_p)^3 = (1000)(0.10/1.0)^3 = \boxed{1 \text{ kg}}$$

④結晶収量  $P_c$

$$P_c (= P_{\text{hyd}}) = P - W_s = 1000 - 1 = \boxed{999 \text{ kg}}$$

⑤最終の母液量  $M$

$$M = P_c/(P_c/M) = 999/0.69189 = 1443.8 \text{ kg} \doteq \boxed{1444 \text{ kg}}$$

⑥原料溶溶液量  $F$

$$F = M + P_c = 1443.8 + 999 = 2442.8 \text{ kg} \doteq \boxed{2443 \text{ kg}}$$

溶液密度と液体積と乗じる方法だと数値は合わない。これは、溶液密度を操作前の原料溶液に対してではなく、操作後の母液に対して定義しているためである。

⑦所要伝熱量  $Q_c$

$$Q_c = FC_p(T_0 - T_f) + P_c \Delta H_{\text{cryst}}$$

$$Q_c = (2442.8)^{\text{kg}}(4200)^{\text{J/(kg}\cdot\text{K)}}[(273.15 + 58) - (273.15 + 28)]^{\text{K}} + (999)^{\text{kg}}(42420)^{\text{J/mol}}(1/0.474)^{\text{mol/kg}}$$

$$Q_c = 3.9719 \times 10^8 \text{ J} \doteq \boxed{397 \text{ MJ}}$$

⑧最大懸濁率  $(1 - \varepsilon)_{\text{max}}$

$$(1 - \varepsilon)_{\text{max}} = (P/\rho_c)/[(M/\rho) + (P/\rho_c)] = (1000/1760)/[(1443.8/1064) + (1000/1760)] = 0.29504 \doteq \boxed{0.295}$$

妥当な範囲内(0.25~0.40)である。

⑨最大懸濁密度  $M_{T,\text{max}}$

$$M_{T,\text{max}} = \rho_c(1 - \varepsilon)_{\text{max}} = (1760)(0.29504) = 519.27 \text{ kg/m}^3 \doteq \boxed{519 \text{ kg/m}^3}$$

⑩装置容積  $V_T$

$$V_T = 1.5V = (1.5)(P/M_{T,\text{max}}) = (1.5)(1000/519.27) = (1.5)(1.9257) = 2.8885 \text{ m}^3 \doteq \boxed{2.89 \text{ m}^3}$$

⑪槽径  $D_T$

$$V = \pi(D_T/2)^2 H = \pi(D_T/2)^2 D_T = \pi D_T^3/4$$

$$D_T = (4V/\pi)^{1/3} = (4V/\pi)^{1/3} = [(4)(1.9257)/\pi]^{1/3} = 1.3484 \text{ m} \doteq \boxed{1348 \text{ mm}}$$

⑫攪拌翼径  $d$

$$d = (1/3)D_T = (1/3)(1.3484) = 0.44946 \text{ m} \doteq \boxed{449 \text{ mm}}$$

⑬攪拌速度  $n$

$S=5$ (傾斜 $^\circ$ ドル, 平底槽底)

$$v = \mu/\rho = 0.001/1064 = 9.3984 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$X=100(W_s/M)=(100)(1000/1443.8)=69.261 \text{ wt}\%$$

$$N_{JS}=Sv^{0.1}d_p^{0.2}(g\Delta\rho/\rho)^{0.45}X^{0.13}/d^{0.85}$$

$$N_{JS}=(5)(9.3984\times 10^{-7})^{0.1}(0.001)^{0.2}[(9.81)(1760-1064)/1064]^{0.45}(69.261)^{0.13}/(0.44946)^{0.85}$$

$$=(2.4777)^{1/s}(60)^{s/\text{min}}=148.66^{1/\text{min}}\doteq 149 \text{ rpm}$$

$$n=1.1N_{JS}=(1.1)(2.4777)^{1/s}=(2.7254)^{1/s}(60)^{s/\text{min}}=163.52^{1/\text{min}}\doteq \boxed{164 \text{ rpm}}$$

⑭ 攪拌レイノルズ数  $Re$

$$Re=\rho nd^2/\mu=(1064)(2.7254)(0.44946)^2/0.001=585806\doteq \boxed{5.86\times 10^5}$$

⑮ 動力数  $N_p$

$$N_p\doteq \boxed{1.7} \quad (\text{動力特性線図})$$

⑯ 攪拌所要動力  $P$  [W]

$$\rho_{sl}=\varepsilon_{\min}\rho+(1-\varepsilon)_{\max}\rho_s=(1-0.29504)(1064)+(0.29504)(1760)=1269.3 \text{ kg/m}^3$$

$$P=N_p\rho_{sl}n^3d^5=(1.7)(1269.3)(2.7254)^3(0.44946)^5=801.23 \text{ W}\doteq \boxed{801 \text{ W}}$$

$P/V=0.80123/1.9257\doteq 0.416 \text{ kW/m}^3$  より、妥当な範囲内( $0.2\sim 2 \text{ kW/m}^3$ )である。

⑰ 液相拡散係数  $\mathcal{D}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$$T_{av}=\{(273.15+58)+(273.15+28)\}/2=316.15 \text{ K}$$

$$\mathcal{D}=(7.4\times 10^{-8})(\gamma M)^{0.5}T_{av}/(\mu v_m^{0.6})$$

$$\mathcal{D}=(7.4\times 10^{-8})\{(2.6)(18)\}^{0.5}(316.15)/[(1)^{eP}\{474/(1760\times 10^{-3})^{\text{g/cm}^3}\}^{0.6}]=5.5729\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}\doteq \boxed{5.57\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}}$$

⑱ 物質移動係数  $k_d$  [ $\text{m/s}$ ]

(Levins & Glastonbury 式)

$$k_L d_p/\mathcal{D}=2+(0.5)(\varepsilon^{1/3}d_p^{4/3}/v)^{0.62}(v/\mathcal{D})^{1/3}$$

$$k_{d0}L_{av}/\mathcal{D}=2+(0.5)(\varepsilon^{1/3}L_{av}^{4/3}/v)^{0.62}(v/\mathcal{D})^{1/3}$$

$$V(=V_L)=1.9257 \text{ m}^3$$

$$\varepsilon(=\varepsilon_T)=P/(\rho_{sl}V)=801.23/[(1269.3)(1.9257)]=0.32779 \text{ W/kg}$$

$$L_{av}=(0.0001+0.001)/2=5.5\times 10^{-4} \text{ m}$$

$$v=\mu/\rho=0.001/1064=9.3984\times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\mathcal{D}=5.5729\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Re=\varepsilon^{1/3}L_{av}^{4/3}/v=(0.32779)^{1/3}(5.5\times 10^{-4})^{4/3}/(9.3984\times 10^{-7})=33.059$$

$$Sc=v/\mathcal{D}=(9.3984\times 10^{-7})/(5.5729\times 10^{-10})=1686.4$$

$$Sh=2+0.5Re^{0.62}Sc^{1/3}=2+(0.5)(33.059)^{0.62}(1686.4)^{1/3}=54.069$$

$$k_{d0}=(Sh)(\mathcal{D}/L_{av})=(54.069)(5.5729\times 10^{-10}/5.5\times 10^{-4})=5.4785\times 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$k_d=k_{d0}\exp[-\Delta E_d/(RT_{av})]=(5.4785\times 10^{-5})\exp[-(15000)/\{(8.314)(316.15)\}]=1.8207\times 10^{-7} \text{ m/s}\doteq \boxed{1.82\times 10^{-7} \text{ m/s}}$$

(石井・藤田式)

$$Sh=\alpha Re_0^\beta Sc^{0.5}$$

$$Re_0=N_p^{1/3}nd^{5/3}d_p^{4/3}/(D_Tv)$$

$$Re_0=(1.7)^{1/3}(2.7254)(0.44946)^{5/3}(5.5\times 10^{-4})^{4/3}/[(1.3484)(9.3984\times 10^{-7})]=43.448 (<100)$$

$$Sc=v/\mathcal{D}=(9.3984\times 10^{-7})/(5.5729\times 10^{-10})=1686.4$$

$$Sh=0.100Re_0^{0.690}Sc^{0.5}=(0.100)(43.448)^{0.690}(1686.4)^{0.5}=55.421$$

$$k_{d0}=(Sh)(\mathcal{D}/L_{av})=(55.421)(5.5729\times 10^{-10}/5.5\times 10^{-4})=5.6155\times 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$k_d = k_{d0} \exp[-\Delta E_d / (RT_{av})] = (5.6155 \times 10^{-5}) \exp[-15000 / \{(8.314)(316.15)\}] = 1.8663 \times 10^{-7}$$

$$\doteq \boxed{1.87 \times 10^{-7} \text{ m/s}}$$

より安全側にある Levins & Glastonbury 式の計算結果を設計値とする。(成長速度が遅く、より緩やかに冷却できる。)

⑲最大許容線成長速度  $G_{\max}$  [m/s]

物質移動律速を仮定、総括成長速度式のべき乗  $g=1$  とする。

$$K_G \doteq k_d = 1.8207 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

$$\Delta w_{\max} = [w_F / (1 + w_F)] - [w_M / (1 + w_M)] = [0.43763 / (1 + 0.43763)] - [0.16067 / (1 + 0.16067)] = 0.16598 \text{ kg-溶質/kg-溶液}$$

$$R_{m,\max} = K_G \rho \Delta w_{\max} = (1.8207 \times 10^{-7})(1064)(0.16598) = 3.2154 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$G_{\max} = R_{m,\max} / [3\rho_c(\phi_V/\phi_S)] = (3.2154 \times 10^{-5}) / [(3)(1760)(0.471/3.46)] = 4.4735 \times 10^{-8} \doteq \boxed{4.47 \times 10^{-8} \text{ m/s}}$$

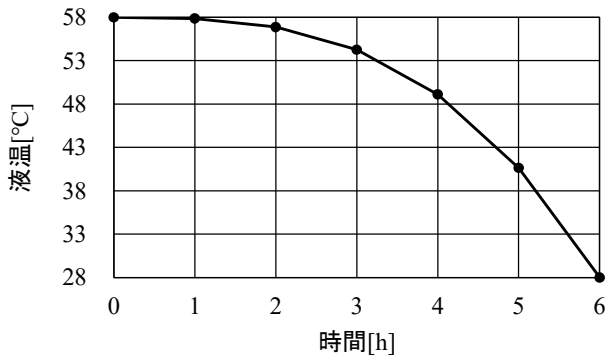
⑳回分冷却時間  $\tau$  [h]

$$\tau = (L_p - L_s) / G_{\max} = (1.0 - 0.10) \times 10^{-3} / (4.4735 \times 10^{-8}) = 20118 \text{ s} = 5.5883 \text{ h} \doteq \boxed{6 \text{ h}}$$

㉑冷却曲線

$$T = T_0 - (T_0 - T_f)(t/\tau)^3 = 58 - (58 - 28)(t/6)^3 = 58 - 0.13888t^3 \text{ (seeded)}$$

$t$ [h]	0	1	2	3	4	5	6
$T$ [°C]	58.00	57.86	56.89	54.25	49.11	40.64	28.00



㉒製品結晶の粒径分布

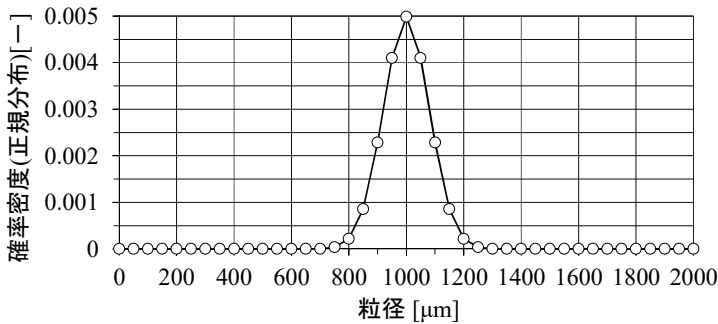
$$\mu_p = L_{p,50} = 1 \text{ mm} = 1000 \mu\text{m}$$

$$\sigma_p = (L_{s,84.13} - L_{s,15.87}) / 2 = (0.18 - 0.02) / 2 = 0.08 \text{ mm} = 80 \mu\text{m}$$

$$y = 1 / \{\sigma_p(2\pi)^{0.5}\} \exp[-(L - \mu_p)^2 / (2\sigma_p^2)] = 1 / \{(80)(2\pi)^{0.5}\} \exp[-(L - 1000)^2 / \{(2)(80)^2\}]$$

$$y = 4.9867 \times 10^{-3} \exp[-(L - 1000)^2 / 12800]$$

$L$ [ $\mu\text{m}$ ]	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
$y$ [-]	0.00000	0.00004	0.00022	0.00086	0.00228	0.00410	0.00499	0.00410	0.00228	0.00086	0.00022	0.00004	0.00000





③⑦製品結晶の CV [%]

$$CV = (L_{s,84.13} - L_{s,15.87})(100) / 2L_{p,50} = (0.18 - 0.02) / \{(2)(1.0)\} = 8.0\%$$

二次核発生と成長速度の粒径依存性を無視していることから、実感としてかなり小さい値になっている。

[参考] 数値の丸め方

(ア)切り捨てと切り上げの値を比較してより近い値を採用する。

12.31~~3~~ → (切り捨て)12.31 / (切り上げ)12.32 → (採用)12.31

(イ)(ア)で差が等しい場合は、偶数値を採用する。

12.30~~5~~ → (切り捨て)12.30 / (切り上げ)12.31 → (採用)12.30