

令和3年5月24日作成

令和3年7月6日改訂

令和3年7月20日改訂

令和3年8月23日改訂

令和3年8月27日改訂

令和3年9月7日改訂

序章 晶析工学とは

第1章 工業晶析操作の概要

第2章 結晶構造

第3章 粒子特性

第4章 固液平衡

第5章 核発生

第6章 結晶成長

第7章 固液間移動現象

第8章 構造設計

第9章 回分晶析

第10章 連続晶析

第11章 固液攪拌

第12章 固液分離

設計計算演習

## 序 晶析工学とは

液相あるいは気相中に含まれる特定成分を選択的に結晶化して分離する拡散的単位操作を**晶析**(crystallization)という。**晶出**(crystallization)あるいは**工業晶析**(industrial crystallization)とも呼ばれる。化学工学の傍系としての**晶析工学**(crystallization engineering, crystallization technology)は、晶析プラントの内部で起こる結晶化現象の解明に加えて、晶析プラントの装置形状と運転操作に関わる化工設計を対象とする。より広義には、**化学機械学**(chemical machinery)の部分、すなわち圧力容器の耐圧設計や攪拌軸の強度設計なども対象となる。

結晶化現象とは、**核発生**(nucleation)と**結晶成長**(crystal growth)の両方の物理化学現象を指す。前者は結晶個数が増大する現象であり、後者は結晶体積が増大する現象である。これらの現象はすなわち、**結晶**(crystal)の定義にある通り、溶質の原子・分子が規則的かつ周期的に配列して積みあがることを意味する。したがって、希望通りの結晶とするには、配列のさせ方・積み上げ方の部分を人為的に上手く操作する必要がある。そのような「**分子の積み木**」ともいべき極小スケールの作業を、化学プラントという大スケールの空間内で適切に進めるためのいわば指南書が晶析工学である。

別の視点で考えてみる。結晶化現象とは、固液異相間における**熱移動**(heat transfer)と**物質移動**(mass transfer)の両方の**移動現象**(transport phenomena)を指す。移動現象を操作するということは、移動速度の**推進力**(driving force)を操作するということである。晶析における移動速度とは結晶化速度のことであり、その推進力は、**過飽和度**(supersaturation)である。この過飽和度こそが、分子を積み上げるためのいわば「**ピンセット**」であろう。「分子の積み木」(結晶)の出来ばえは、「分子のピンセット」(過飽和度)の扱い方次第である。その奥義を化学工学・単位操作学の心で解き明かそうというのが晶析工学である。

## 主要参考図書

- [1] 滝山博志(著)『増補新版 晶析の強化書』S&T出版(2020) ※初学者向け
- [2] 北村光孝(著)『多形現象と制御技術』エヌ・ティー・エス(2018) ※詳しい、[7]の拡充版
- [3] 久保田徳昭, 平沢泉, 小針昌則(著)『晶析工学』東京電機大出版局(2016) ※中級者向け、[10]の拡充版
- [4] 化学工学会(編)『晶析工学は、どこまで進歩したか』最近の化学工学 64, 三恵社(2015)
- [5] 久保田徳昭(著)『分かり易い貧溶媒晶析』分離技術会(2013)
- [6] 高橋幸司(著)『液体混合の最適設計と操作』テクノシステム(2012) ※固液攪拌
- [7] 北村光孝(著)『多形現象のメカニズムと多形制御』アイピーシー(2010)
- [8] 久保田徳昭(著)『分かり易いバッチ晶析』分離技術会(2010) ※初学者向け、[10]の拡充版
- [9] 松岡正邦(監修)『結晶多形の基礎と応用』シーエムシー出版(2010)
- [10] 久保田徳昭, 松岡正邦(著)『改訂 分かり易い晶析操作』分離技術会(2009) ※初学者向け、推奨
- [11] 平山令明(著)『有機化合物結晶作製ハンドブック』丸善(2008)
- [12] 日本粉体工業技術協会晶析分科会(編)『晶析手帳 2008』日本粉体工業技術協会(2008) ※装置設計理論
- [13] 松岡正邦(著)『分かり易い結晶多形』分離技術会(2008) ※好著
- [14] 分離技術会(編)『新版 工業晶析操作』分離技術会(2006)
- [15] 松岡正邦(監修)『結晶多形の最新技術と応用展開』シーエムシー出版(2005)
- [16] 松岡正邦(著)『結晶化学』培風館(2002) ※中級者向け
- [17] 化学工学会(編)『晶析工学・晶析プロセスの進展』最近の化学工学 53, 化学工業社(2001)
- [18] 日本粉体工業技術協会晶析分科会(編)『晶析プロセス・装置設計理論の応用と実践』化学工業社(2001)
- [19] 尾方昇(編)『製塩の工学 第3巻 せんごう編』日本塩工業会(1998) ※蒸発晶析、設計計算
- [20] 化学工学会(編)『晶癖を決定する諸因子とその制御』化学工学シンポジウムシリーズ 64, 化学工学会(1998)
- [21] 山口明良(著)『相平衡状態図の見方・使い方』講談社サイエンティフィク(1997) ※固液平衡相図、好著、推奨
- [22] 化学工学会(編)『21世紀に架ける晶析技術』化学工学シンポジウムシリーズ 49, 化学工学会(1995)
- [23] 化学工学協会(編)『工業晶析の現状と動向』化学工学シンポジウムシリーズ 18, 化学工学協会(1988)
- [24] 豊倉賢, 青山吉雄(著)『改訂 晶析』化学工業社(1988) ※装置設計理論、中～上級者向け
- [25] 中井資(著)『晶析工学』化学工業社(1986) ※中～上級者向け
- [26] 化学工学協会(編)『晶析工学の現状と課題』化学工学シンポジウムシリーズ 7, 化学工学協会(1985)
- [27] 黒田登志雄(著)『結晶は生きている』サイエンス社(1984) ※結晶成長学、好著、推奨
- [28] 化学工業社(編)『増補 晶析』化学工業社(1983)
- [29] 化学工学協会関西支部(編)『最新の晶析工学とその周辺技術』化学機械技術 34, 化学工学協会(1982)
- [30] ジェイスリサーチセンター(編), 豊倉賢, 青山吉雄(著)『晶析 I・II』化学工業社(1982) ※装置設計理論、中級者向け
- [31] 化学工学協会関東支部(編)『最近の化学工学 晶析工学』化学工学協会(1978)
- [32] 化学工学協会(編)『晶析・分離・乾燥を中心にする設計』丸善(1975) ※設計計算、中級者向け
- [33] 豊倉賢(著)『晶析装置および操作の設計法』(別冊化学工業『化学装置・機器の選定法』第2集), 化学工業社(1967) ※装置設計理論
- [34] 八幡屋正, 野田稲吉(著)『結晶化 上下』新化学工学講座IV-3, 日刊工業新聞社(1956)
- [35] A.S. Myerson, D. Erdemir, A.Y. Lee; Handbook of Industrial Crystallization, Cambridge University Press(1<sup>st</sup> Ed.1993, 2<sup>nd</sup> Ed.2011, 3<sup>rd</sup> Ed.2019) ※中級者向け
- [36] T. Sugimoto; Monodispersed Particles, Elsevier(1<sup>st</sup> Ed.2001, 2<sup>nd</sup> Ed.2019) ※コロイド化学、反応晶析
- [37] Y. Kawashima; Spherical Crystallization as a New Platform for Particle Design Engineering, Springer(2019) ※晶析造粒
- [38] A. Lewis, M. Seckler, H. Kramer, G. Rosmalen; Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press(2015) ※中級
- [39] H-H. Tung, E.L. Paul, M. Midler, J.A. McCauley; Crystallization of Organic Compounds, Wiley-AIChE(2009) ※中～上級者向け
- [40] I.H. Leubner; Precision Crystallization, CRC Press(2009) ※反応晶析、中～上級者向け
- [41] J. Bernstein; Polymorphism in Molecular Crystals, Oxford University Press(2008) ※結晶多形の科学
- [42] C.M. Van 't Land; Industrial Crystallization of Melts, CRC Press(2004) ※融液晶析、設計計算、好著
- [43] J. Ulrich, H. Glade (Eds.); Melt Crystallization, Shaker Verlag GmbH(2003) ※融液晶析
- [44] J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt; Measurement of Crystal Growth & Nucleation Rates, Institution of Chemical Engineers(1<sup>st</sup> Ed.1989, 2<sup>nd</sup> Ed.2002) ※晶析速度データの測定法と整理法
- [45] A.G. Jones; Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann(2002)
- [46] A. Mersmann; Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker Inc.(2001) ※上級者向け
- [47] J.W. Mullin; Crystallization, Butterworth-Heinemann(1<sup>st</sup> Ed.1961, 2<sup>nd</sup> Ed.1972, 3<sup>rd</sup> Ed.1992, 4<sup>th</sup> Ed.2001) ※名著、推奨
- [48] R. Davey, J. Garside; From Molecules to Crystallizers, Oxford University Press(2001) ※初学者向け
- [49] G.D. Botsaris, K. Toyokura (Eds.); Separation and Purification by Crystallization, ACS(1997)
- [50] G.J. Arkenbout; Melt Crystallization Technology, CRC Press(1995) ※融液晶析、中～上級者向け
- [51] J. Nyvlt, J.W. Mullin; Admixtures in Crystallization, Wiley-VCH(1995)

- [52] N.S. Tavare; Industrial Crystallization: Process Simulation Analysis And Design, Plenum Press(1995)
- [53] J. Garside, O. Sohnel; Precipitation, Butterworth-Heinemann(1993) ※反応晶析、上級者向け
- [54] J. Nyvlt; Design of Crystallizers, CRC Press(1992) ※設計計算、好著
- [55] J. Garside, R.J. Davey, A.G. Jones; Advances in Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann(1991)
- [56] A.S. Myerson, K. Toyokura (Eds.); Crystallization As a Separations Process, ACS(1990)
- [57] J. Nyvlt, S. Zacek; Industrial Crystallization 87: Proceedings of the 10th Symposium on Industrial Crystallization, Elsevier Science Ltd(1989)
- [58] A.D. Randolph, M.A. Larson; Theory of Particulate Processes, Academic Press(1<sup>st</sup> Ed.1971, 2<sup>nd</sup> Ed.1988) ※個数収支モデル、名著
- [59] G.L. Strathdee, M.O. Klein, L.A. Melis; Crystallization and Precipitation: Proceedings of the International Symposium, Pergamon Press(1987)
- [60] J. Nyvlt, S. Zacek (Eds.); Industrial Crystallization 87: Proceedings of the 10th Symposium on Industrial Crystallization, Elsevier Science Ltd(1987)
- [61] J. Nyvlt, O. Sohnel, M. Matuchova, M. Broul; The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier Science Ltd(1985) ※晶析速度論
- [62] S.J. Jancic, E.J. de Jong (Eds.); Industrial Crystallization 84: Proceedings of the 9th Symposium on Industrial Crystallization, Elsevier Science Ltd(1984)
- [63] J. Nyvlt; Industrial Crystallization: The State of the Art, Wiley-VCH Verlag GmbH(1<sup>st</sup> Ed.1978, 2<sup>nd</sup> Ed.1982)
- [64] S.J. Jancic, E.J. de Jong (Eds.); Industrial Crystallization 81: Proceedings of the 8th Symposium on Industrial Crystallization, North Holland Publishing Co.(1982)
- [65] J. Nyvlt; Solid-Liquid Phase Equilibria, Elsevier Science Ltd(1977)
- [66] J.W. Mullin (Ed.); Industrial Crystallization: Proceedings of the 6th Symposium on Industrial Crystallization, Springer(1976)
- [67] M. Ohara and R. Reid; Modeling crystal growth rates from solution, Prentice-hall Inc.(1973) ※結晶成長学、名著
- [68] J. Nyvlt; Industrial Crystallization from Solutions, Butterworth & Co Publishers Ltd(1971)
- [69] J.A. Palermo, M.A. Larson(Eds.); Crystallization from solutions and melts(CEP symposium Volume 65), AIChE(1969)
- [70] M. Zief, W.R. Wilcox; Fractional solidification (Volume 1), Marcel Dekker Inc.(1968) ※融液晶析、上級者向け

## 工業晶析操作の概要

### 1. 晶析操作の特徴と利用例

晶析操作の特徴は、蒸留操作との対比を念頭に置くと理解されやすい。すなわち、晶析操作の長所としては、①分離精製と粉体生成が同時に実現される点、②一段の操作で高純度が得られる点、③常温・常圧での操作が可能でありエネルギー的に有利である点、④製品形態が固体であるため保存が利く点、が挙げられる。一方、晶析操作の短所としては、①過飽和度や懸濁密度など複数の操作因子が非定常で変化する点、②核発生や結晶成長など複数の晶析現象が同時に進行する点、③固体の取り扱いを要する点、が挙げられる。これらの短所は、要するに、晶析の操作難度が高いことを意味している。

晶析操作の代表的な工業利用例としては、製塩[文献 1-3]および製糖工業[文献 4-6]、肥料や石灰など各種無機塩の製造[文献 7-9]、医薬品原薬の製造[文献 10-12]、光学異性体の分離[文献 13-15]、有機物の分離精製[文献 16-19]、リン含有排水の処理[文献 20-22]、などがある。晶析操作は、製造プロセスの最終段階で用いられることが多いことから、操作の巧拙が最終製品の品質を大きく左右する。工業晶析操作における結晶品質制御の項目は、**粒径分布**(crystal size distribution)、**晶癖**(crystal habit)、**多形**(polymorph)、**純度**(purity)が基本となる。粒径分布は、**粒径**(crystal size)と**分布幅**(size distribution width)の両方を含む。純度は、**組成**(fraction)に置き換えてもよい。たとえば、流動性の良好な製品結晶を得るには、大粒径にするとともに形状を球に近づける(粒径分布制御、晶癖制御)。そうすることで、晶析後の固液分離、乾燥、粉体ハンドリング(貯蔵、供給、輸送など)の性能が向上する。また、溶解性の良好な製品結晶を得るには、小粒径にするとともに準安定な**結晶多形**(polymorph)や**共結晶**(co-crystal)にする(粒径分布制御、多形制御、純度制御)。そうすることで、医薬品原薬の**生物学的利用能**(bioavailability)が向上する。そのほか、製品の組成や純度が重要となる例として、食品工業における食用油製造や精製糖製造などがある(純度制御)。

### 2. 晶析操作の原理と種類

晶析操作の原理は、ある平衡相に温度や圧力のエネルギー、あるいは貧溶媒や沈殿剤などの分離剤を加えることで平衡をずらして過飽和状態とし、平衡からのずれの大きさ、すなわち**過飽和度**(supersaturation)を推進力として固体を含む新たな平衡相を形成することにある。その際、所望の結晶品質となるように過飽和度の生成量や生成速度を適切に操作する。原料濃度、種晶添加量、伝熱および攪拌条件、原料供給条件、pHなどが過飽和操作の主要因子となる。

晶析操作の種類は、過飽和生成の原理に基づき分類される。操作法の選定基準としては、溶解度の温度依存性、溶液と融液の別、溶媒に対する溶解性、目的の結晶粒径、などが挙げられる。**冷却晶析法**(cooling crystallization)は、原料溶液を冷却して溶解度を下げることによって過飽和を生成させる。温度上昇によって溶解度が高くなる系や融液系の場合に用いられる。**蒸発晶析法**(evaporation crystallization)は、原料溶液を加熱濃縮して過飽和を生成させる。温度によって溶解度があまり変化しない系に用いられる。また、有機物のように熱に弱い系に対しては、**真空蒸発法**が用いられる。**貧溶媒添加晶析法**(anti-solvent crystallization)は、溶質に対して難溶の溶媒を添加して溶解度を下げることによって過飽和を生成させる。冷却晶析後の母液から溶質を回収して収量を高める場合や、小粒径の結晶を製造する場合に用いられる。製薬プロセスで

の利用例が多い。**反応晶析法**(reactive crystallization)は、沈殿剤の添加や反応ガスの吹き込みにより化学反応を起こすことで過飽和を生成させる。微粉体の製造や無機排水処理に用いられる。

### 3. 晶析操作の方式

晶析操作の方式は、回分操作、半回分操作、連続操作(槽型または管型)の三つに分類される。品質重視であれば回分、半回分、連続(管型)を、生産性重視であれば連続(槽型)、連続(管型)を選定する。**回分操作**(batch operation)は、原料を仕込んで操作開始から所定時間が経過した時点で全量を回収する方式である。操作中の条件変更が可能であることから、高品位結晶の生産に適している。ただし、操作前後での洗缶や仕込みに時間を要するのが回分あるいは半回分操作の難点である。種晶は、事前にふるい分けして粒径を揃えておくので、種晶添加時から回収時までの成長時間、すなわち滞留時間は、個々の種晶粒子間で等しい。このことを、「**結晶の滞留時間に分布が存在しない**」という。この場合、二次核発生や凝集が抑止されるのであれば、製品結晶はよく揃っており、粒径分布は**単分散**(monodisperse)となる。なお、種晶が添加されない場合は、結晶核を自然発生させることになる。結晶核の発生時期は、ふつう結晶ごとで異なる。したがって、この場合は、個々の結晶が等しい時間成長することにはならない。かりに二次核発生や凝集が抑止されたとしても、粒径分布は幅広となる。**半回分操作**(semi-batch operation)は、貧溶媒や沈殿剤などの分離剤を所定時間添加した後、全量を回収する方式である。添加条件を操作中に適宜調節することで、晶析速度を制御しながら操作を進めることができる。

**連続操作**(continuous operation)は、原料の仕込みと抽出しを連続的に行う方式である。回分操作よりも高い生産性を実現できるが、定常状態を維持して運転されるため、操作中の条件変更は原則できない。連続操作は、装置形状によって槽型と管型に大別される。**槽型**(mixed flow)の場合、同一時刻に装置内へ流入した種晶粒子群がいつ装置外へ排出されるかは、種晶粒子ごとで異なる。すなわち、装置内へ流入した後、短時間で排出される種晶粒子もあれば、装置内に長時間滞留した後ようやく排出される種晶粒子もある。このことを、「**結晶の滞留時間に分布が存在する**」という。この場合、個々の種晶粒子の間で成長時間に差が生じるため、製品結晶は不揃いとなり、粒径分布は**多分散**(polydisperse)となる。一方、**管型**(plug flow)の場合、理想的な押し出し流れが実現されるならば、同一時刻に装置内へ流入した個々の種晶粒子は、揃って同じ時期に装置外へ流出する。すなわち、結晶の滞留時間に分布が存在しないことから製品結晶はよく揃っており、粒径分布は単分散となる。連続操作(管型)は、理想的には結晶品質・生産性ともに良好となる操作方式である。**フロー晶析**(flow crystallization)とも呼ばれており、近年、関心が高まっている。逆混合や閉塞現象が課題となる。

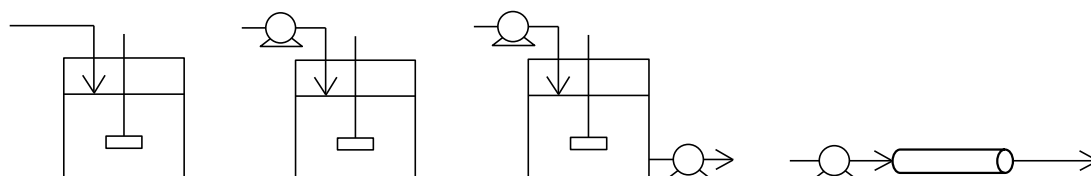


図 3.1 晶析操作方式の例

左から回分操作、半回分操作、連続操作(槽型)、連続操作(管型)

## 4. 晶析操作の基本指針

晶析操作の基本指針は、Griffith の報文[文献 23]や杉本の著書[文献 24-26]に垣間見ることができる。両者の指針を統一すると、次の6条件となる。

---

### 操作指針①「核化と成長の過程を分離すること」

- ・一次核発生を短期間の内に終了させること
- ・成長中の新たな核発生を抑止すること

### 操作指針②「結晶の表面積を十分に与えること」

- ・結晶の表面上で過飽和度を消費させること
- ・新鮮な過飽和溶液が結晶の表面を万遍なく濡らすこと

### 操作指針③「過飽和度の生成と消費を均衡させること」

- ・過飽和度を準安定域内で操作すること
- ・冷却や蒸発の速度を成長速度に合わせること

### 操作指針④「結晶と液の混合を良好にすること」

- ・局所での過飽和生成を抑止すること
- ・結晶近傍の古い液と液本体側の新鮮な液の交換を良好にすること
- ・結晶近傍の過飽和分布を解消すること

### 操作指針⑤「成長中の結晶個数を一定に保つこと」

- ・破碎等による後発の核発生を抑止すること
- ・結晶間の凝集を抑止すること
- ・余剰核を溶解除去すること

### 操作指針⑥「結晶の滞留時間と成長時間を等しくすること」

- ・結晶の滞留時間分布を抑止すること
- 

## 5. 工業晶析装置

**強制循環流型**は、混合層型の連続蒸発晶析装置である。原料を接線方向に供給することで、装置内部で渦流が発達する。渦流中で結晶成長が起こり、脱過飽和される。懸濁液が外部循環ポンプ内を流動することから、懸濁液中の結晶と回転羽根が衝突して破碎が起こりやすい。熱交換器からの加熱で液の沸騰が起こる。真空蒸発型の場合は、熱交換器が不要となる。

**D T B (ドラフトチューブ・アンド・バツル)型**は、混合層型の連続蒸発晶析装置である。外部循環流型の改良型であり、結晶とポンプの回転羽根の接触が回避される。ドラフトチューブ内外の流路は、押し出し流れに近似され、結晶滞留時間分布が抑制される環境下で結晶成長が進む。清澄域には、比重の小さい微結晶が滞留し、外部熱交換器の加熱により微結晶が溶解する。分級脚内では、外部循環ポンプからの上昇流が生じている。目的粒径に達した粗大結晶は上昇流に打ち勝って沈降し、製品となる。一方、微結晶は装置内部へ押し戻されて成長を続ける。ポンプ流量を操作することで、製品結晶の粒径を操作している。

**オスロ型**は、分級層型の連続蒸発晶析装置である。冷却式もある。過飽和生成部(蒸発室)と結晶成長部(懸垂槽)が物理的に分離されるため、それぞれの部位で分けて条件検討できる。懸垂槽底部からの過飽和溶液の上昇流と沈降結晶を向流接触させて結晶成長の効率を高めている。懸垂槽底部からの上昇流速を操作して粒径制御している。結晶滞留時間が長いことから、粗大な製品結晶が得られる。

**回分型**は、混合層型の回分晶析装置である。原液を蒸発濃縮してから冷却すると、収量が向上する。ジャケットまたはヘリカルコイルにより伝熱操作を行う。種晶が添加される場合は、理論上、結晶滞留時間分布が存在しないため、粒径が揃い易い。連続操作と比較して複数の条件因子が時間変化するため、操作難度が高い。また、原料の仕込み、製品の拔出し、洗缶などの作業時間を要する点で難がある。

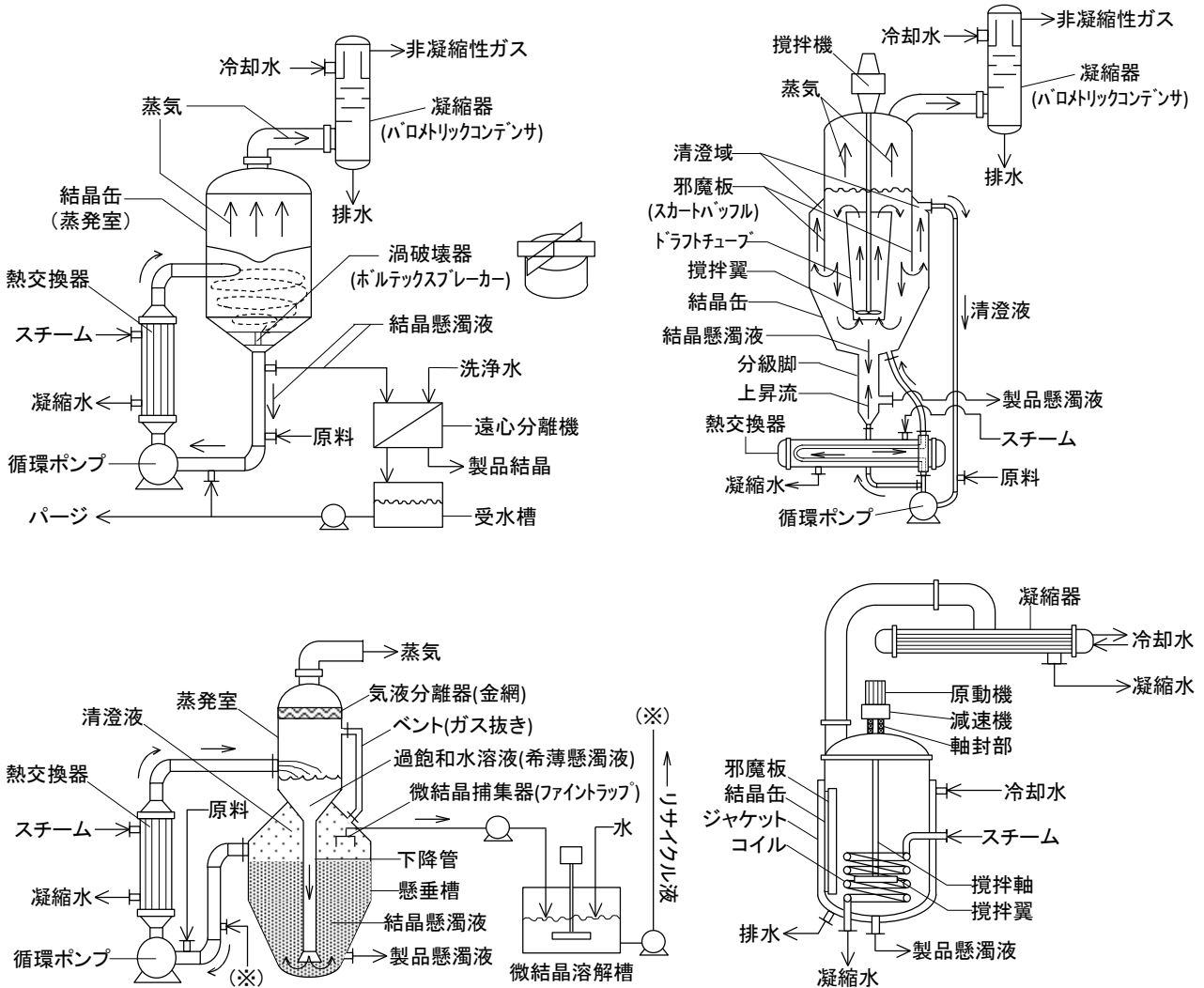


図 5.1 溶液晶析装置の例

(上段左) 外部循環流型 (上段右) DTB型 (下段左) オスロ型 (下段右) 回分型

参考文献

[1] 日本海水学会, ソルトサイエンス研究財団編, 海水の科学と工業, 東海大学出版社, 16章(1994)  
 [2] 尾方昇編, 製塩の工学(第3巻 せんごう編), 日本塩工業会, 7章 (1998)



- [3] 化学工学協会編, 晶析・分離・乾燥を中心にする操作(プロセス設計シリーズ 5), 丸善, 4 章 (1975)
- [4] E. Hugot, Handbook of Cane Sugar Engineering, Elsevier, 33 章 (1960)
- [5] V.E. Baikow, Manufacture and Refining of Raw Cane Sugar, Second Edition (Sugar Series 2), Elsevier Science, 13 章 (1982)
- [6] 化学工学協会編, 晶析・分離・乾燥を中心にする操作(プロセス設計シリーズ 5), 丸善, 7 章 (1975)
- [7] 化学工業社編, 増補 晶析(工場操作シリーズ 14), 化学工業社, 3 章 (1983)
- [8] 無機マテリアル学会編, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版, 6 章 (1995)
- [9] 化学工学協会編, 晶析・分離・乾燥を中心にする操作(プロセス設計シリーズ 5), 丸善, 5 および 6 章 (1975)
- [10] Hsien-Hsin Tung, Edward L. Paul, Michael Midler, James A. McCaulay, Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective, John Wiley & Sons, Inc., 9 章 (2009)
- [11] 化学工学会編, 晶析工学は、どこまで進歩したか(最近の化学工学 64), 9 章 (2015)
- [12] 分離技術会編, 新版 工業晶析操作, 分離技術会, 2 章 (2006)
- [13] 平山令明, 有機化合物結晶作製ハンドブック, 丸善, 6 章 (2008)
- [14] 土岐規仁, 小川 薫, 佐々木茂子, 横田政晶, 清水健司, 日本成長学会誌, **35**(1) 31-36 (2008)
- [15] 分離技術会編, 新版 工業晶析操作, 分離技術会, 3.3 章 (2006)
- [16] K. Toyokura, H. Murata, T. Akiya and M. Kaneko, A.I.Ch.E. Symposium Series (Volume 72), pp.87-94 (1976)
- [17] M. Matsuoka, T. Fukuda, Y. Takagi, H. Takiyama, *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 562-569 (1995)
- [18] K.J. Kim and J. Ulrich, *J. Cryst. Growth*, **234**, 551-560 (2002)
- [19] G.J. Arkenbout, Melt Crystallization Technology, Part 2 および 3 (1995)
- [20] I. Hirasawa and K. Ishibashi, *J. MMIJ*, **124**, 1-6 (2008)
- [21] 化学工学会編, 晶析工学は、どこまで進歩したか(最近の化学工学 64), 11 章 (2015)
- [22] 島村和彰, 早稲田大学博士論文(2007)
- [23] H.G.Griffiths; *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 7T-18T (1925)
- [24] 化学工学会編; 最近の化学工学 45(粉粒体工学), 化学工業社, pp.26-39 (1993)
- [25] 日本化学会編; コロイド科学 I, 東京化学同人, pp.142-152 (1995)
- [26] T. Sugimoto; Monodispersed Particles, Elsevier Science B.V., 6 章 (2001)