

## 固液間移動現象

## 1. 対流物質移動流束 [文献 1, 2]

固定座標基準における成分 A と B の質量基準対流物質移動流束  $n_A$  と  $n_B$  [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ] は、次式で表される。

$$n_A = \rho_A v_A \quad \cdots(1.1)$$

$$n_B = \rho_B v_B \quad \cdots(1.2)$$

ただし、 $v_A$  と  $v_B$  は固定座標基準の移動速度 [ $\text{m}/\text{s}$ ]、 $\rho_A$  と  $\rho_B$  は均一相中の質量濃度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]。

面積  $A$  [ $\text{m}^2$ ] の拡散窓を通過する混合物の質量平均速度  $v^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ] に対する成分 A と B の相対質量流束  $j_A$  と  $j_B$  [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ] は、次式で表される。

$$j_A = \rho_A (v_A - v^*) \quad \cdots(1.3)$$

$$j_B = \rho_B (v_B - v^*) \quad \cdots(1.4)$$

混合物の質量平均速度  $v^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ] は、 $n_A$  と  $n_B$  の式を用いて次式のように導かれる。

$$(\rho_A + \rho_B) v^* A = \rho_A v_A A + \rho_B v_B A \quad \cdots(1.5)$$

$$v^* = \frac{\rho_A v_A A + \rho_B v_B A}{\rho A} \quad [\rho \equiv \rho_A + \rho_B] \quad \cdots(1.6)$$

$$v^* = \frac{n_A A + n_B A}{\rho A} \quad \cdots(1.7)$$

$$v^* = \frac{n_A + n_B}{\rho} \quad \cdots(1.8)$$

ただし、 $\rho$  は全質量濃度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]。

$n_A$  と  $v^*$  の式を用いて  $j_A$  の式を変形する。

$$j_A = \rho_A v_A - \rho_A v^* \quad \cdots(1.9)$$

$$j_A = n_A - \rho_A \left( \frac{n_A + n_B}{\rho} \right) \quad \cdots(1.10)$$

$$n_A = j_A + w_A (n_A + n_B) \quad \left[ w_A \equiv \frac{\rho_A}{\rho} \right] \quad \cdots(1.11)$$

$w_A$  は成分 A の質量分率 [-]。

成分 A の相対質量流束  $j_A$  [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ] は、質量基準の Fick 式で表される。

$$j_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} \quad \cdots(1.12)$$

ただし、 $\mathcal{D}_{AB}$  は拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]。

$n_A$  の式に代入すると、成分 A の質量基準対流物質移動流束  $n_A$  [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ] を得る。

$$n_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} + w_A (n_A + n_B) \quad \cdots(1.13)$$

上式の右辺第 1 項および第 2 項は、それぞれ拡散項と対流項を表している。

## 2. 物質移動速度

晶析過程における固液境膜内の物質移動は、移動論的には一方拡散に相当する。すなわち、結晶化しない成分 B(溶媒分子)は動かず、結晶化する成分 A(溶質分子)のみが液相から固相へ向かって、一方方向に拡散する。結晶化しない成分 Bは動かないことから、 $n_A$  の式に  $n_B=0$  を代入する。

$$n_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} + w_A(n_A + 0) \quad \cdots(2.1)$$

$$(1 - w_A)n_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} \quad \cdots(2.2)$$

$$n_A dz = \rho \mathcal{D}_{AB} \left( \frac{-dw_A}{1 - w_A} \right) \quad \cdots(2.3)$$

境界条件( $z=z_1$  のとき  $w_A=w_{Ai}$ 、 $z=z_2 (<z_1)$  のとき  $w_A=w_A$ )の下、上式を積分して  $n_A$  について整理すると、結晶成長過程における固液境膜内の物質移動速度式を得る。

$$n_A \int_{z_1}^{z_2} dz = \rho \mathcal{D}_{AB} \int_{w_{Ai}}^{w_A} \left( \frac{-dw_A}{1 - w_A} \right) \quad \cdots(2.4)$$

$$n_A (z_2 - z_1) = \rho \mathcal{D}_{AB} \left[ \ln(1 - w_A) \right]_{w_{Ai}}^{w_A} \quad \cdots(2.5)$$

$$n_A (-\delta) = \rho \mathcal{D}_{AB} \ln \frac{1 - w_A}{1 - w_{Ai}} \quad \cdots(2.6)$$

$$n_A = \frac{\rho \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \frac{1 - w_{Ai}}{1 - w_A} \quad \cdots(2.7)$$

$$\boxed{n_A = \rho k_d \ln \frac{1 - w_{Ai}}{1 - w_A}} \quad \left[ k_d \equiv \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} \right] \quad \cdots(2.8)$$

ただし、 $\delta$  は境膜厚み[m]、 $k_d$  は物質移動係数[m/s]、 $w_{Ai}$  は固液界面における成分 A の質量分率[-]。上式において、見かけの物質移動係数  $k_d$ [m/s]を導入すると、簡略化された物質移動速度式を得る。

$$n_A = \rho k'_d (w_A - w_{Ai}) \quad \cdots(2.9)$$

$$\frac{k'_d}{k_d} \equiv \frac{1}{w_A - w_{Ai}} \ln \frac{1 - w_{Ai}}{1 - w_A} \quad \cdots(2.10)$$

いま、成分 A の濃度が十分希薄であるとき( $w_A, w_{Ai} \ll 1$ )、次の近似式が成り立つ。

$$\ln(1 - w_A) \doteq -w_A \quad \cdots(2.11)$$

$$\ln(1 - w_{Ai}) \doteq -w_{Ai} \quad \cdots(2.12)$$

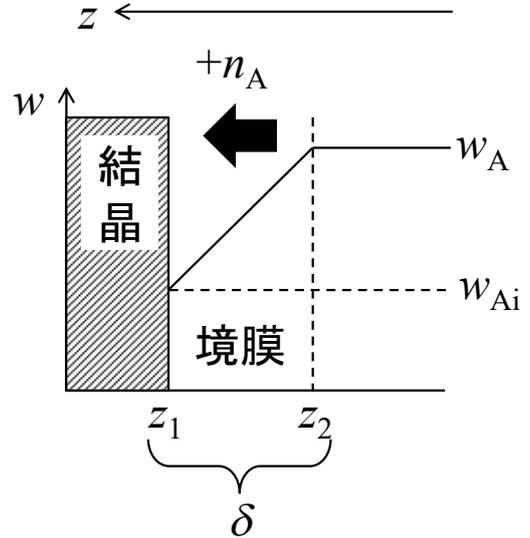
これらの近似式は、次式で表されるテーラー展開の第 1 項までを用いることで導かれる。

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots \quad \cdots(2.13)$$

( $1 - w_A$ )と( $1 - w_{Ai}$ )の対数近似式をそれぞれ  $n_A$  の式に適用する。

$$n_A = \rho k_d [\ln(1 - w_{Ai}) - \ln(1 - w_A)] \quad \cdots(2.14)$$

$$n_A \approx \rho k_d [(-w_{Ai}) - (-w_A)] \quad \cdots(2.15)$$



$$n_A = \rho k_d (w_A - w_{Ai}) \quad \cdots(2.16)$$

$w_A$  の式( $w_A = \rho_A / \rho$ )を用いて質量基準の溶質濃度に変換すると、次式となる。

$$R_m = k_d (C - C_i) \quad \cdots(2.17)$$

ただし、 $C$  および  $C_i$  は液本体と固液界面における溶質濃度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] であり、質量濃度  $\rho_A$  および  $\rho_{Ai}$  と同義である。 $R_m$  は質量成長速度 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ] であり、質量基準の物質移動流束  $n_A$  と同義である。

### 3. 総括成長速度 [文献 3, 4]

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。

$$R_m = k_d (C - C_i) \quad \cdots(3.1)$$

$$R_m = k_r (C_i - C^*)^r \quad \cdots(3.2)$$

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

$$\text{(質量濃度)} \quad R_m = K_G (C - C^*)^g \quad \cdots(3.3)$$

$$\text{(溶液基準質量分率)} \quad R_m = K_G \rho (w_0 - w_0^*)^g \quad \cdots(3.4)$$

$$\text{(溶媒基準質量分率)} \quad R_m = K_G \rho \left( \frac{w}{1+w} - \frac{w^*}{1+w^*} \right)^g \quad \cdots(3.5)$$

ただし、 $g$  は定数(多くの場合、1 から 2 の間 [文献 3, 4])、 $K_G$  は総括成長速度係数 [ $\text{m}/\text{s}$ ]、 $w$  は溶媒基準質量分率 [ $\text{kg-溶質}/\text{kg-溶媒}$ ]、 $w_0$  は溶液基準質量分率 [ $\text{kg-溶質}/\text{kg-溶液}$ ]、 $\rho$  は溶液密度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]。

$g=1$  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。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (g=1) \quad \cdots(3.6)$$

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

$$R_m \equiv \frac{1}{A} \frac{dW}{dt} \quad \cdots(3.7)$$

$$R_m = \frac{1}{N \phi_s L^2} \frac{d(N \phi_v \rho_c L^3)}{dt} \quad \left[ W \equiv N \phi_v \rho_c L^3, A \equiv N \phi_s L^2 \right] \quad \cdots(3.8)$$

$$R_m = \frac{3L^2 \phi_v \rho_c}{\phi_s L^2} \frac{dL}{dt} \quad \cdots(3.9)$$

$$R_m = \frac{3 \phi_v \rho_c}{\phi_s} G \quad \left[ G \equiv \frac{dL}{dt} \right] \quad \cdots(3.10)$$

$$\boxed{G = \frac{\phi_s R_m}{3\phi_v \rho_c}} \quad \dots(3.11)$$

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>]。

$r=1$  の場合の総括成長速度を導く。物質移動速度と表面集積速度の式を変形したものを辺々加える。

$$\frac{R_m}{k_d} = C - C_i \quad \dots(3.12)$$

$$\frac{R_m}{k_r} = C_i - C^* \quad \dots(3.13)$$

$$R_m \left( \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) = C - C^* \quad \dots(3.14)$$

$$R_m = \frac{1}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}} (C - C^*) \quad \dots(3.15)$$

$$\boxed{R_m = K_G (C - C^*)} \quad \left[ \frac{1}{K_G} \equiv \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right] \quad (r=1) \quad \dots(3.16)$$

$r=2$  の場合の総括成長速度を導く。物質移動速度式と表面集積速度式を次式のように変形する。

$$\frac{1}{k_d} (\sqrt{R_m})^2 = C - C_i \quad \dots(3.17)$$

$$\frac{1}{k_r} (\sqrt{R_m})^2 = (C_i - C^*)^2 \quad \dots(3.18)$$

$$\sqrt{\frac{1}{k_r} (\sqrt{R_m})^2} = C_i - C^* \quad \dots(3.19)$$

$$\frac{1}{\sqrt{k_r}} \sqrt{R_m} = C_i - C^* \quad \dots(3.20)$$

変形した物質移動速度式と表面集積速度式を辺々加える。

$$\frac{1}{k_d} (\sqrt{R_m})^2 + \frac{1}{\sqrt{k_r}} (\sqrt{R_m}) = C - C^* \quad \dots(3.21)$$

$$\frac{1}{k_d} (\sqrt{R_m})^2 + \frac{1}{\sqrt{k_r}} (\sqrt{R_m}) - (C - C^*) = 0 \quad \dots(3.22)$$

$$(\sqrt{R_m})^2 + \frac{k_d}{\sqrt{k_r}} (\sqrt{R_m}) - k_d (C - C^*) = 0 \quad \dots(3.23)$$

$$\sqrt{R_m} = \frac{1}{2} \left[ -\frac{k_d}{\sqrt{k_r}} + \sqrt{\left( \frac{k_d}{\sqrt{k_r}} \right)^2 + 4k_d (C - C^*)} \right] \quad (\sqrt{R_m} > 0) \quad \dots(3.24)$$

$$R_m = \left[ \frac{1}{2} \left\{ -\frac{k_d}{\sqrt{k_r}} + \sqrt{\left(\frac{k_d}{\sqrt{k_r}}\right)^2 + 4k_d(C - C^*)} \right\} \right]^2 \quad \dots(3.25)$$

$$R_m = \frac{1}{4} \left[ \left( -\frac{k_d}{\sqrt{k_r}} \right)^2 - \frac{2k_d}{\sqrt{k_r}} \sqrt{\left(\frac{k_d}{\sqrt{k_r}}\right)^2 + 4k_d(C - C^*)} + \left\{ \sqrt{\left(\frac{k_d}{\sqrt{k_r}}\right)^2 + 4k_d(C - C^*)} \right\}^2 \right] \quad \dots(3.26)$$

$$R_m = \frac{1}{4} \left[ \frac{k_d^2}{k_r} - \frac{2k_d\sqrt{k_r}}{k_r} \sqrt{\frac{k_d^2}{k_r} + 4k_d(C - C^*)} + \left\{ \left(\frac{k_d}{\sqrt{k_r}}\right)^2 + 4k_d(C - C^*) \right\} \right] \quad \dots(3.27)$$

$$R_m = \frac{1}{4} \left[ \frac{k_d^2}{k_r} - \sqrt{\left(\frac{2k_d\sqrt{k_r}}{k_r}\right)^2 \left(\frac{k_d^2}{k_r} + 4k_d(C - C^*)\right)} + \left\{ \frac{k_d^2}{k_r} + 4k_d(C - C^*) \right\} \right] \quad \dots(3.28)$$

$$R_m = \frac{1}{4} \left[ \frac{2k_d^2}{k_r} - \sqrt{\left(\frac{4k_d^2}{k_r}\right) \left(\frac{k_d^2}{k_r} + 4k_d(C - C^*)\right)} + 4k_d(C - C^*) \right] \quad \dots(3.29)$$

$$R_m = \frac{1}{4} \left[ \frac{2k_d^2}{k_r} - \sqrt{\frac{4k_d^4}{k_r^2} + \frac{16k_d^3(C - C^*)}{k_r}} + 4k_d(C - C^*) \right] \quad \dots(3.30)$$

$$R_m = \frac{1}{4} \left[ \frac{2k_d^2}{k_r} - \sqrt{4\left(\frac{k_d^4}{k_r^2} + \frac{4k_d^3(C - C^*)}{k_r}\right)} + 4k_d(C - C^*) \right] \quad \dots(3.31)$$

$$R_m = \frac{1}{4} \left[ \frac{2k_d^2}{k_r} - 2\sqrt{\frac{k_d^4}{k_r^2} + \frac{4k_d^3(C - C^*)}{k_r}} + 4k_d(C - C^*) \right] \quad \dots(3.32)$$

$$R_m = k_d(C - C^*) + \frac{k_d^2}{2k_r} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_d^4}{k_r^2} + \frac{4k_d^3(C - C^*)}{k_r}} \quad \dots(3.33)$$

$$\boxed{R_m = k_d(C - C^*) + \frac{k_d^2}{2k_r} - \sqrt{\frac{k_d^4}{4k_r^2} + \frac{k_d^3(C - C^*)}{k_r}} \quad (r=2) \quad \dots(3.34)}$$

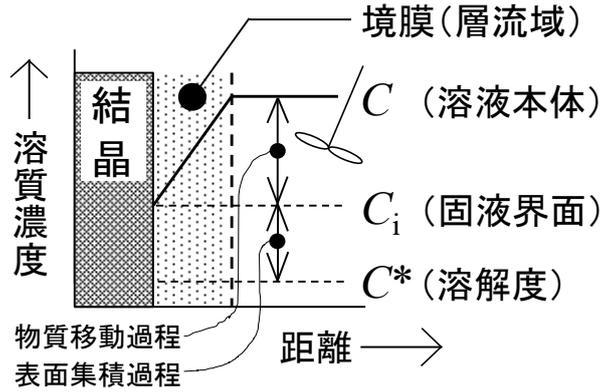


図 3.1 結晶成長における境界膜モデル [文献 3, 4]

## 4. 境界膜物質移動係数

### 4. 1 静止流体の場合

結晶形状を球と仮定し、結晶周りの流体は静止しているものとする。結晶化成分 A の質量拡散速度  $N_{AW}$  [kg/s] は、Fick の式を用いて次式のように導かれる。

$$N_{AW} = -j_A A \quad \dots(4.1.1)$$

$$N_{AW} = \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dr} (4\pi r^2) \quad \dots(4.1.2)$$

$$N_{AW} \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} = 4\pi \rho \mathcal{D}_{AB} \int_{w_{Ai}}^{w_A} dw_A \quad \dots(4.1.3)$$

$$N_{AW} \left[ \frac{-1}{r} \right]_R^\infty = 4\pi \rho \mathcal{D}_{AB} (w_A - w_{Ai}) \quad \dots(4.1.4)$$

$$N_{AW} = 4\pi R \rho \mathcal{D}_{AB} (w_A - w_{Ai}) \quad \dots(4.1.5)$$

ただし、 $R$  は結晶半径[m]。

上式より、静止流体における球周りの物質移動に対するシャーウッド数(Sherwood number)  $Sh$  の理論解を得る。

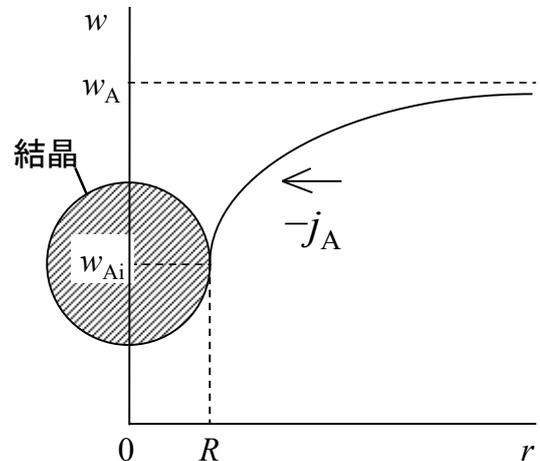
$$\frac{R}{\mathcal{D}_{AB}} \left[ \frac{N_{AW}}{4\pi R^2 \rho (w_A - w_{Ai})} \right] = 1 \quad \dots(4.1.6)$$

$$\frac{R}{\mathcal{D}_{AB}} \left[ \frac{n_A}{\rho (w_A - w_{Ai})} \right] = 1 \quad [n_A \equiv N_{AW} / 4\pi R^2] \quad \dots(4.1.7)$$

$$\frac{k_d L}{2\mathcal{D}_{AB}} = 1 \quad \left[ k_d \equiv \frac{n_A}{\rho (w_A - w_{Ai})} \right] \quad \dots(4.1.8)$$

$$\boxed{Sh = 2} \quad \left[ Sh \equiv \frac{k_d L}{\mathcal{D}_{AB}} \right] \quad \dots(4.1.9)$$

ただし、 $L$  は結晶粒径[m]。



境膜物質移動係数  $k_d$  の定義式( $k_d = \mathcal{D}_{AB}/\delta$ )を代入すると、理論的な境膜厚みが導かれる。

$$\frac{(\mathcal{D}_{AB}/\delta)L}{\mathcal{D}_{AB}} = 2 \quad \cdots(4.1.10)$$

$$\delta = \frac{L}{2} \quad \cdots(4.1.11)$$

すなわち、静止流体中における境膜厚みは、結晶半径に等しい。

流れ場を考慮したシャーウッド数は、**Frössling**(フレスリング)の式で整理される。[文献 5]

$$Sh = 2 + 0.6Re_p^{1/2}Sc^{1/3} \quad \cdots(4.1.12)$$

ただし、 $Re_p$ は粒子レイノルズ数[-]、 $Sc$ はシュミット数[-]。

シャーウッド数  $Sh$  の物理的意味について考察する。シャーウッド数を次式のように変形する。

$$Sh \equiv \frac{k_d L}{\mathcal{D}_{AB}} = \frac{\rho k_d (w_A - w_{Ai})}{\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{w_A - w_{Ai}}{L}} = \frac{n_A}{j_A} \quad \cdots(4.1.13)$$

上式は、流れ場における物質移動速度(対流物質移動流束) $n_A$ が静止流体中における物質移動速度  $j_A$  の何倍に相当するかを表している。すなわち、シャーウッド数は「**相対的な物質移動速度**」を意味する。

あるいは、次式のように変形する。

$$Sh \equiv \frac{k_d X}{\mathcal{D}_{AB}} = \frac{X}{\mathcal{D}_{AB}/k_d} = \frac{X}{\delta} \left[ k_d \equiv \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} \right] \quad \cdots(4.1.14)$$

上式は、管径、粒径、装置長などの代表長さ  $X$  が境膜厚み  $\delta$  の何倍に相当するかを表している。すなわち、シャーウッド数は「**相対的な代表長さ**」を意味する。

## 4. 2 攪拌条件下の場合

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

$$k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right) \quad (\text{一般に、}\Delta E_d = 10 \sim 20 \text{ kJ/mol [文献 6]}) \quad \cdots(4.2.1)$$

$k_{d0}$  は温度依存項を含まない境膜物質移動係数[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。完全浮遊している単一球形粒子が沈降している場合の一般式は、次式で表される。

$$Sh = 2 + mRe_p^\alpha Sc^\beta \quad \left[ Sh = \frac{k_L d_p}{\mathcal{D}}, Re_p = \frac{d_p u_t \rho}{\mu}, Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right] \quad \cdots(4.2.2)$$

ただし、 $\mathcal{D}$ は拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $d_p$ は固体粒子径[m]、 $u_t$ は終末沈降速度[m/s]。

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 7]

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

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。情報を利用できない場合は、 $\nu_m$  を近似的に溶質のモル体積に置き換える。

レイノルズ数項を乱流理論に基づき修正する。Kolmogoroff(コルモゴロフ)によれば、最小の乱流渦に対する長さスケール  $\eta$ 、速度スケール  $\nu$ 、時間スケール  $\tau$  は、それぞれ次式で表される。[文献 8]

$$\eta = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad \cdots(4.2.4)$$

$$\nu = (\nu\varepsilon)^{1/4} \quad \cdots(4.2.5)$$

$$\tau = \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad \cdots(4.2.6)$$

ただし、 $\nu$  は動粘度(= $\mu/\rho$ )、 $\varepsilon$  は単位質量あたりのエネルギー散逸率[W/kg](あるいは[m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>])。

これらを Kolmogoroff のマイクロスケールという。この寸法より小さい乱流渦は、流体の粘性(摩擦)作用により熱に変換されて消滅するため、存在できない。

Kolmogoroff の仮定によれば、距離  $x$  離れた 2 点間の速度スケール差  $\nu_d$  と  $\nu$  の比は、 $x$  と  $\eta$  の比のべき乗に比例する。

$$\frac{\nu_d}{\nu} \propto \left( \frac{x}{\eta} \right)^p \quad \cdots(4.2.7)$$

乱流理論に基づく粒子レイノルズ数  $Re_p$  は、代表寸法  $x$  を粒子径  $d_p$  に置き換えて導かれる。

$$Re_p = \frac{\nu_d d_p}{\nu} \quad \cdots(4.2.8)$$

$$Re_p \propto \frac{(x/\eta)^p \nu d_p}{\nu} \quad \cdots(4.2.9)$$

$$Re_p \propto \frac{[d_p / (\nu^3/\varepsilon)^{1/4}]^p (\nu\varepsilon)^{1/4} d_p}{\nu} \quad \cdots(4.2.10)$$

$$Re_p \propto \frac{(\nu^3/\varepsilon)^{-p/4} (\nu\varepsilon)^{1/4} d_p^{p+1}}{\nu} \quad \cdots(4.2.11)$$

$$Re_p \propto \frac{\varepsilon^{(p/4)+(1/4)} d_p^{p+1}}{\nu^{1+(3p/4)-(1/4)}} \quad \cdots(4.2.12)$$

$$Re_p \propto \frac{\varepsilon^{(p+1)/4} d_p^{4(p+1)/4}}{\nu^{3(p+1)/4}} \quad \cdots(4.2.13)$$

$$Re_p \propto \left( \frac{\varepsilon d_p^4}{\nu^3} \right)^{(p+1)/4} \quad \cdots(4.2.14)$$

$$Re_p \propto \left( \frac{\varepsilon^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \right)^{3(p+1)/4} \quad \cdots(4.2.15)$$

$$Re_p = m' \left( \frac{\varepsilon^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \right)^{\alpha'} \quad [\alpha' \equiv 3(p+1)/4] \quad \cdots(4.2.16)$$

Sh の式に代入すると、攪拌条件下における固液間物質移動の一般式を得る。

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + m \left( \frac{\varepsilon^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \right)^{\alpha} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots(4.2.17)$$

なお、定数  $m$  と  $\alpha$  は、定数  $m'$  と  $\alpha'$  を含めた上で再度定義し直した。なお、溶解や晶析のように固体粒子径が操作中に変化する場合は、初期と最終の算術平均温度を用いるものとする。

Levins & Glastonbury(グラストンベリー)は、攪拌槽での固液間物質移動に Kolmogoroff 理論を適用した次式を報告している。[文献 9]

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + 0.5 \left( \frac{\varepsilon^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \right)^{0.62} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{1/3} \quad \cdots(4.2.18)$$

単位質量あたりのエネルギー散逸率  $\varepsilon$  [W/kg]は、液重量あたりの攪拌所要動力  $\varepsilon_T$  [W/kg]を用いる。

$$\varepsilon_T = \frac{P}{\rho_{sl} V} \quad [P \equiv N_p \rho_{sl} n^3 d^5] \quad \cdots(4.2.19)$$

上式を固液間物質移動の一般式に代入すると、攪拌速度  $n$  を含む相関式を得る。

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + m \left[ \frac{(P/\rho_{sl} V)^{1/3} d_p^{4/3}}{\nu} \right]^{\alpha} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots(4.2.20)$$

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + m \left[ \frac{P^{1/3} d_p^{4/3}}{V^{1/3} \rho_{sl}^{1/3} \nu} \right]^{\alpha} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots(4.2.21)$$

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + m \left[ \frac{(N_p \rho_{sl} n^3 d^5)^{1/3} d_p^{4/3}}{V^{1/3} \rho_{sl}^{1/3} \nu} \right]^{\alpha} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots(4.2.22)$$

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + m_0 \left[ \frac{(N_p \rho_{sl} n^3 d^5)^{1/3} d_p^{4/3}}{(D_T^3)^{1/3} \rho_{sl}^{1/3} \nu} \right]^{\alpha} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots(4.2.23)$$

$$\frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 + m_0 \left( \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu} \right)^{\alpha} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots(4.2.24)$$

$$\boxed{Sh = 2 + m_0 Re_0^{\alpha} Sc^{\beta}} \quad \left[ Re_0 \equiv \frac{N_p^{1/3} n d^{5/3} d_p^{4/3}}{D_T \nu}, Sc \equiv \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right] \quad \cdots(4.2.25)$$

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 10]

$$Sh = 1.00 \times 10^{-1} Re_0^{0.690} Sc^{0.5} \quad (Re_0 = 1 \sim 100) \quad \cdots(4.2.26)$$

$$Sh = 2.64 \times 10^{-2} Re_0^{1.00} Sc^{0.5} \quad (Re_0=100 \sim 1500) \quad \dots(4.2.27)$$

$$Sh = 5.49 \times 10^{-1} Re_0^{0.633} Sc^{0.5} \quad (Re_0=1500 \sim 15000) \quad \dots(4.2.28)$$

ただし、 $d$  は翼径[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]( $=\mu/\rho$ )。

## 5. 表面集積速度係数

表面集積速度係数  $k_r$  [m/s] は、次式で表される。

$$k_r = k_{r0} \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{RT}\right) \quad (\text{一般に、}\Delta E_r=40 \sim 60 \text{ kJ/mol} \text{ [文献 6]}) \quad \dots(5.1)$$

$k_{r0}$  は温度依存項を含まない表面集積速度係数[m/s]、 $\Delta E_r$  は表面集積過程の活性化エネルギー[J/mol]。

$k_r$  の報告例は、一部に限られる。

(硫酸カリウム)	$k_r = 1.24 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{17.2 \times 10^3}{RT}\right)$	…(5.4)	[文献 10]
----------	---	--------	---------

(硫酸銅一水和物)	$k_r = 4.87 \times 10^7 \exp\left(-\frac{12.3 \times 10^3}{RT}\right)$	…(5.2)	[文献 11]
-----------	--	--------	---------

(過塩素酸ナトリウム)	$k_r = 4.6 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{16.9 \times 10^3}{RT}\right)$	…(5.3)	[文献 12]
-------------	--	--------	---------

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)。

## 6. 有効係数 [文献 13]

結晶成長に直接的に寄与するのは表面集積過程であるが、物質移動過程でも過飽和度が消費される為、表面集積速度は常に最大にはならない。表面集積速度が最大となるのは、固液界面濃度  $C_i$  が液本体濃度  $C$  と等しくなる場合においてである。反対に、表面集積速度が最小となるのは、固液界面濃度  $C_i$  が溶解度  $C^*$  と等しくなる場合においてである。ここでは、実際の成長速度が最大成長速度の何割に相当するかを表す有効係数(effective factor)  $\eta$  [-] を導入する。反応工学における触媒有効係数と類似の概念である。

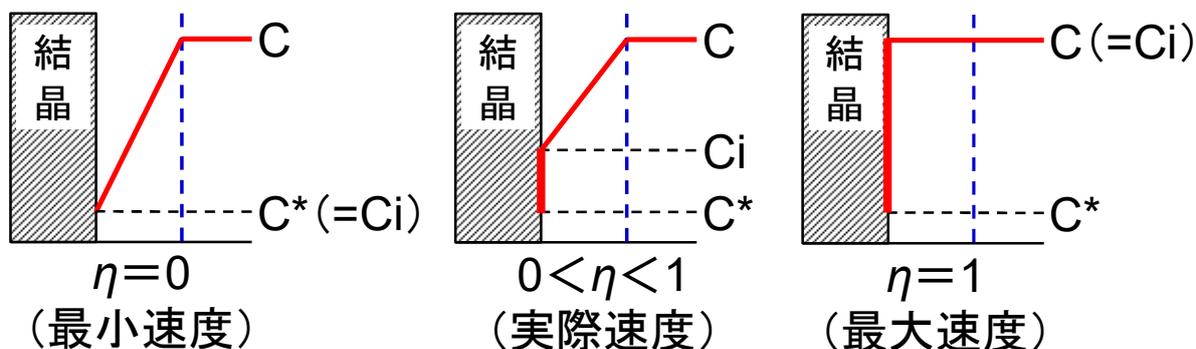


図 6.1 有効係数の概念図

有効係数  $\eta$  は、表面集積速度式  $R_m$  の固液界面濃度  $C_i$  を液本体濃度  $C$  に置き換えた最大成長速度式に対する実際の総括成長速度式  $R_m$  の比で定義される。

$$\eta \equiv \frac{K(C-C^*)^g}{k_r(C-C^*)^r} \quad \cdots(6.1)$$

物質移動速度式  $R_m$  を  $C_i$  について整理すると、次式のようにになる。

$$R_m = k_d(C - C_i) \quad \cdots(6.2)$$

$$C_i = C - \frac{R_m}{k_d} \quad \cdots(6.3)$$

上式を表面集積速度式  $R_m$  に代入すると、次式のようにになる。

$$R_m = k_r(C_i - C^*)^r \quad \cdots(6.4)$$

$$R_m = k_r \left[ \left( C - \frac{R_m}{k_d} \right) - C^* \right]^r \quad \cdots(6.5)$$

$$R_m = k_r \left[ (C - C^*) - \frac{R_m}{k_d} \right]^r \quad \cdots(6.6)$$

総括成長速度式  $R_m$  を用いて上式の両辺の  $R_m$  を消去する。

$$R_m = K(C - C^*)^g \quad \cdots(6.7)$$

$$K(C - C^*)^g = k_r \left[ (C - C^*) - \frac{K(C - C^*)^g}{k_d} \right]^r \quad \cdots(6.8)$$

有効係数  $\eta$  の式を変形すると、次式のようにになる。

$$K(C - C^*)^g = \eta k_r (C - C^*)^r \quad \cdots(6.9)$$

上の 2 式より左辺の式を消去すると、有効係数の式を得る。

$$\eta k_r (C - C^*)^r = k_r \left[ (C - C^*) - \frac{\eta k_r (C - C^*)^r}{k_d} \right]^r \quad \cdots(6.10)$$

$$\eta k_r (C - C^*)^r = k_r \left[ (C - C^*) \left[ 1 - \frac{\eta k_r (C - C^*)^{r-1}}{k_d} \right] \right]^r \quad \cdots(6.11)$$

$$\eta k_r (C - C^*)^r = k_r (C - C^*)^r \left[ 1 - \frac{\eta k_r (C - C^*)^{r-1}}{k_d} \right]^r \quad \cdots(6.12)$$

$$\eta = \left[ 1 - \frac{\eta k_r (C - C^*)^{r-1}}{k_d} \right]^r \quad \dots(6.13)$$

$$\boxed{\eta = (1 - \eta Da)^r} \quad \left[ Da \equiv \frac{k_r (C - C^*)^r}{k_d (C - C^*)} \right] \quad \dots(6.14)$$

ただし、 $Da$  は結晶成長に関するダムケラー数であり、固液界面濃度  $C_i$  を液本体濃度  $C$  に置き換えた場合の最大拡散成長速度に対する最大表面集積成長速度の比で定義される。 $\eta$  が 1 に近づくにつれて、表面集積過程が支配的(表面集積律速)となる。一方、 $\eta$  が 0 に近づくにつれて、物質移動過程が支配的(拡散律速)となる。

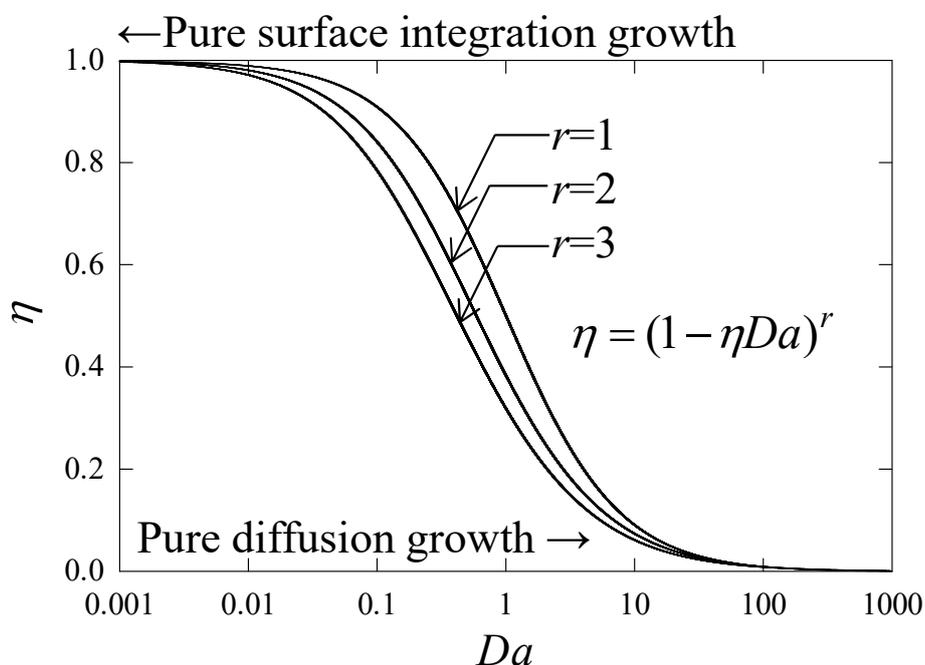


図 6.2 有効係数とダムケラー数の相関 [文献 13]

## 7. 熱移動速度 [文献 14, 15]

晶析過程は多くの場合発熱過程であり、発生する熱量は結晶の成長量に比例する。このとき、結晶面から放出される熱流束  $q$  [ $J/(m^2 \cdot s)$ ] は、次式のように表される。

$$q = (-\Delta H)(-n_A) \quad \dots(7.1)$$

ただし、 $\Delta H$  は溶解熱 [ $J/kg$ ] であり、負の値をとることから、負号を付して正の値とした。また、結晶表面から溶液本体へ向かう方向を正の方向とすると、熱移動の向きは正方向、物質移動の向きは負方向となる。すなわち、物質移動流束  $n_A$  は負の値をとることから、負号を付して正の値とした。

結晶表面から液本体に向かう熱流束は、拡散項と溶質の物質移動がもたらす対流項の和で表される。

$$q = -k \frac{dT}{dz} + (-n_A)C_p(T_i - T) \quad \dots(7.2)$$

ただし、 $k$ は熱伝導度[W/(m・K)]、 $C_p$ は比熱容量[J/(kg・K)]、 $T_i$ は固液界面の温度[K]。

上の2式より  $q$  を消去する。

$$(-\Delta H)(-n_A) = -k \frac{dT}{dz} + (-n_A)C_p(T_i - T) \quad \dots(7.3)$$

$$n_A \Delta H = -k \frac{dT}{dz} + (-n_A)C_p(T_i - T) \quad \dots(7.4)$$

$$k \frac{dT}{dz} = n_A(-\Delta H) + n_A C_p(T - T_i) \quad \dots(7.5)$$

$$k \frac{dT}{dz} = n_A C_p \left[ \frac{(-\Delta H)}{C_p} + (T - T_i) \right] \quad \dots(7.6)$$

$$\frac{dT}{(-\Delta H)/C_p + (T - T_i)} = \frac{n_A C_p}{k} dz \quad \dots(7.7)$$

$$\frac{dT}{T - (T_i + \Delta H/C_p)} = \frac{n_A C_p}{k} dz \quad \dots(7.8)$$

境界条件( $z=z_1$  のとき  $T=T_i$ 、 $z=z_2 (>z_1)$  のとき  $T=T$ )の下で積分する。

$$\int_{T_i}^T \frac{dT}{T - (T_i + \Delta H/C_p)} = \frac{n_A C_p}{k} \int_{z_1}^{z_2} dz \quad \dots(7.9)$$

$$\ln \left[ T - \left( T_i + \frac{\Delta H}{C_p} \right) \right]_{T_i}^T = \frac{n_A C_p}{k} (z_2 - z_1) \quad \dots(7.10)$$

$$\ln \left[ T - \left( T_i + \frac{\Delta H}{C_p} \right) \right] - \ln \left[ T_i - \left( T_i + \frac{\Delta H}{C_p} \right) \right] = \frac{n_A C_p \delta_h}{k} \quad \dots(7.11)$$

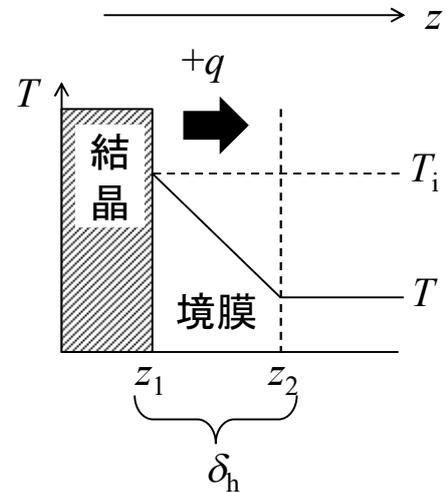
$$\ln \frac{(T - T_i) + (-\Delta H)/C_p}{(-\Delta H)/C_p} = \frac{n_A C_p}{h_d} \left[ h_d \equiv \frac{k}{\delta_h} \right] \quad \dots(7.12)$$

ただし、 $\delta_h$ は境膜厚み[m]、 $h_d$ は境膜伝熱係数[W/(m<sup>2</sup>・K)]。

$$n_A = \frac{h_d}{C_p} \ln \frac{(T - T_i) + (-\Delta H)/C_p}{(-\Delta H)/C_p} \quad \dots(7.13)$$

最初の  $q$  の式に代入すると、熱移動速度式を得る。

$$q = (-\Delta H) \left[ -\frac{h_d}{C_p} \ln \frac{(T - T_i) + (-\Delta H)/C_p}{(-\Delta H)/C_p} \right] \quad \dots(7.14)$$



$$q = (-\Delta H) \frac{h_d}{C_p} \ln \frac{(-\Delta H)/C_p}{(T - T_i) + (-\Delta H)/C_p} \quad \cdots(7.15)$$

$$q = h_d \frac{(-\Delta H)}{C_p} \ln \frac{(-\Delta H)/C_p}{(T - T_i) + (-\Delta H)/C_p} \quad \cdots(7.16)$$

$$q = h_d (T_i - T) \frac{(-\Delta H)}{C_p (T_i - T)} \ln \frac{[(-\Delta H)/C_p] \div (T_i - T)}{[(T - T_i) + (-\Delta H)/C_p] \div (T_i - T)} \quad \cdots(7.17)$$

$$q = h_d (T_i - T) \frac{(-\Delta H)}{C_p (T_i - T)} \ln \frac{(-\Delta H)/[C_p (T_i - T)]}{(-1) + (-\Delta H)/[C_p (T_i - T)]} \quad \cdots(7.18)$$

$$q = h_d (T_i - T) \frac{1}{A} \ln \frac{1/A}{1/A - 1} \left[ A \equiv \frac{C_p (T_i - T)}{(-\Delta H)} \right] \quad \cdots(7.19)$$

$$q = h_d (T_i - T) \frac{1}{A} \ln \frac{(1/A) \times A}{(1/A - 1) \times A} \quad \cdots(7.20)$$

$$\boxed{q = h_d (T_i - T) \frac{1}{A} \ln \frac{1}{1 - A}} \quad \cdots(7.21)$$

ここで、 $A$  は結晶化熱に対する対流輸送される顕熱の比[-]であり、 $0 < A < 1$  の値をとる。 $A$  は、結晶粒子の発熱分の何割が対流輸送されたかを表す。上式において見かけの境膜伝熱係数  $h_d$  [W/(m<sup>2</sup>·K)] を導入すると、簡略化された熱移動速度式を得る。

$$q = h'_d (T_i - T) \quad \cdots(7.22)$$

$$\frac{h'_d}{h_d} \equiv \frac{1}{A} \ln \frac{1}{1 - A} \quad \cdots(7.23)$$

多くの場合、 $A$  の値は十分に小さい ( $A \ll 1$ )。このとき、次の近似式が成り立つ。

$$\ln(1 - A) \doteq -A \quad \cdots(7.24)$$

$q$  の式に適用する。

$$q = h_d (T_i - T) \frac{1}{A} [\ln 1 - \ln(1 - A)] \quad \cdots(7.25)$$

$$q = h_d (T_i - T) \frac{1}{A} [0 - (-A)] \quad \cdots(7.26)$$

$$\boxed{q = h_d (T_i - T)} \quad \cdots(7.27)$$

伝熱速度  $Q$  [J/s] を用いる場合は、次式となる。

$$\boxed{Q = h_d A (T_i - T)} \quad \cdots(7.28)$$

ただし、 $A$  は結晶表面積[m<sup>2</sup>]。

## 8. 境膜伝熱係数

結晶形状を球と仮定し、結晶周りの流体は静止しているものとする。結晶面からの放熱速度  $Q$  [J/s] は、フーリエの式を用いて次式のように導かれる。**[文献 16]**

$$Q = qA = -k \frac{dT}{dr} (4\pi r^2) \quad \dots(8.1)$$

$$Q \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} = -4\pi k \int_{T_i}^T dT \quad \dots(8.2)$$

$$Q \left[ \frac{-1}{r} \right]_R^\infty = -4\pi k (T - T_i) \quad \dots(8.3)$$

$$Q = 4\pi Rk(T_i - T) \quad \dots(8.4)$$

上式より、静止流体における球周りの熱移動に対するヌッセルト数(Nusselt number)  $Nu$  の理論解を得る。

$$\frac{R}{k} \left[ \frac{Q}{4\pi R^2 (T_i - T)} \right] = 1 \quad \dots(8.5)$$

$$\frac{R}{k} \left( \frac{q}{T_i - T} \right) = 1 \quad \left[ q = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{4\pi R^2} \right] \quad \dots(8.6)$$

$$\frac{h_d L}{2k} = 1 \quad \left[ h_d \equiv \frac{q}{T_i - T} \right] \quad \dots(8.7)$$

$$\boxed{Nu = 2} \quad \left[ Nu \equiv \frac{h_d L}{k} \right] \quad \dots(8.8)$$

境界膜伝熱係数  $h_d$  の定義式 ( $h_d = k/\delta_h$ ) を代入すると、理論的な温度境界膜厚みが導かれる。

$$\frac{(k/\delta_h)L}{k} = 2 \quad \dots(8.9)$$

$$\boxed{\delta_h = \frac{L}{2}} \quad \dots(8.10)$$

すなわち、静止流体中における温度境界膜厚みは、結晶半径に等しい。

流れ場を考慮したヌッセルト数  $Nu$  は、Ranz-Marshall (ランツ・マーシャル) の式で整理される。

$$Nu = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \quad \dots(8.11)$$

ただし、 $Nu$  はヌッセルト数[-]、 $Pr$  はプラントル数[-]。

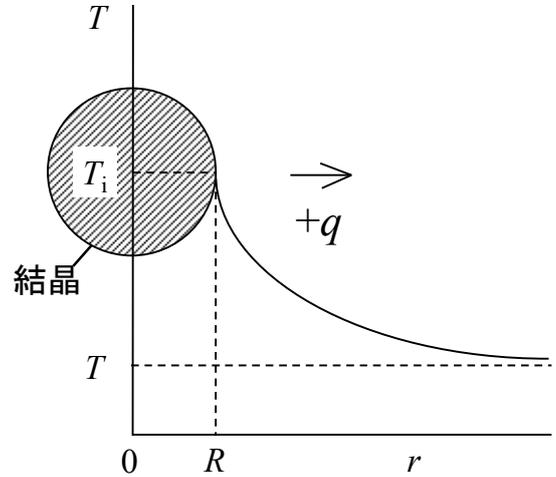
ヌッセルト数  $Nu$  の物理的意味について考察する。ヌッセルト数を次式のように変形する。

$$Nu \equiv \frac{h_d L}{k} = \frac{h_d (T_i - T)}{k \frac{T_i - T}{L}} = \frac{q_{conv}}{q_{cond}} \quad \dots(8.12)$$

上式は、流れ場における熱移動速度(対流熱移動流束)  $q_{conv}$  が静止流体中における熱移動速度  $q_{cond}$  の何倍に相当するかを表している。すなわち、ヌッセルト数は「相対的な熱移動速度」を意味する。

あるいは、次式のように変形する。

$$Nu \equiv \frac{h_d X}{k} = \frac{X}{k/h_d} = \frac{X}{\delta_h} \quad \left[ h_d \equiv \frac{k}{\delta_h} \right] \quad \dots(8.13)$$



上式は、管径、粒径、装置長などの代表長さ  $X$  が温度境膜厚み  $\delta_h$  の何倍に相当するかを表している。すなわち、ヌッセルト数は「**相対的な代表長さ**」を意味する。

## 9. 成長推進力の温度依存性

固液間境膜内における厳密な物質移動流束  $n_A$  は、物質移動速度の章で述べたように次式で表される。

$$n_A = \rho k_d \ln \frac{1-w_{Ai}}{1-w_A} \quad \cdots(9.1)$$

見かけの物質移動係数  $k'_d$  [m/s] を上式に導入すると、簡略化された物質移動流束が導かれる。

$$n_A = \rho k'_d (w_A - w_{Ai}) \left[ k'_d \equiv k_d \ln \frac{1-w_{Ai}}{1-w_A} / (w_A - w_{Ai}) \right] \quad \cdots(9.2)$$

上式に表面集積過程を含める場合、界面濃度  $w_{Ai}$  を溶解度  $w_{Ai}^*$  に置き換えることで対応できる。

$$n_A = \rho k'_d (w_A - w_{Ai}^*) \quad \cdots(9.3)$$

固液間境膜内における厳密な熱移動流束  $q$  は、熱移動速度の章で述べたように次式で表される。

$$q = h_d (T_i - T) \frac{1}{\Lambda} \ln \frac{1}{1-\Lambda} \quad \cdots(9.4)$$

見かけの境膜伝熱係数  $h'_d$  [W/(m<sup>2</sup>·K)] を上式に導入すると、簡略化された熱移動流束が導かれる。

$$q = h'_d (T_i - T) \left[ h'_d \equiv h_d \left( \ln \frac{1}{1-\Lambda} \right) / \Lambda \right] \quad \cdots(9.5)$$

結晶面から放出される熱流束  $q$  [J/(m<sup>2</sup>·s)] は、上で述べたように、次式で表される。

$$q = (-\Delta H)(-n_A) \quad \cdots(9.6)$$

簡略化された  $n_A$  と  $q$  の式をそれぞれ上式に代入すると、総括推進力の温度依存性を表す式を得る。

$$h'_d (T_i - T) = (-\Delta H) [-\rho k'_d (w_A - w_{Ai}^*)] \quad \cdots(9.7)$$

$$\boxed{\frac{T - T_i}{w_A - w_{Ai}^*} = (-\Delta H) \frac{\rho k'_d}{h'_d}} \quad \cdots(9.8)$$

上式は、タイライン(線分 AC)の傾きを表す。液本体の温度  $T$  と結晶表面の温度  $T_i$  がほぼ等しく、熱移動の影響を無視できる場合、固液平衡における成分 A の質量分率  $w_A^*$  を用いて、結晶成長の総括推進力は濃度差( $w_A - w_A^*$ )に相当する。すなわち、タイラインは線分 AD に相当する。一方、液本体と結晶表面の温度差が大きく、熱移動の影響を無視することができない場合、総括推進力は濃度差( $w_A - w_{Ai}^*$ )に相当する。すなわち、後者の場合、総括推進力は濃度差( $w_{Ai}^* - w_A^*$ )だけ小さくなる。(結晶化成分 A の溶解度が大きくなる。)

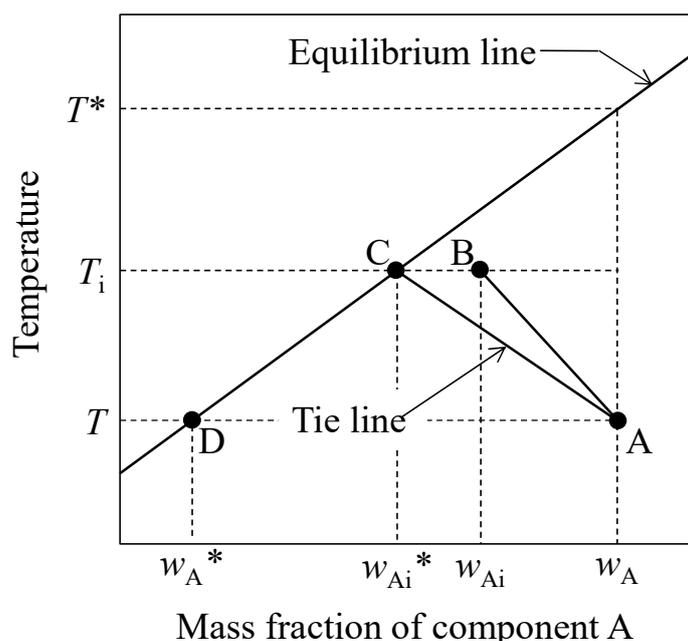


図 9.1 成長推進力の温度依存性 [文献 17]

### 参考文献

- [1] 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦; 化学技術者のための移動速度論, オーム社(1966), p.35
- [2] 水科篤郎, 荻野文丸; 輸送現象, 産業図書(1981), pp.227-230
- [3] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann(2001), pp.225-228
- [4] 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
- [5] N. Frössling; *Nils, Gerland Beitr. Geophys.*, **52**, 170 (1938)
- [6] A. Lewis, M. Seckler, H. Kramer, G. Rosmalen; *Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications* (2015), p.119
- [7] C.R. Wilke and P. Chang; *AIChE J.*, **1**, 264-270 (1955)
- [8] A.N. Kolmogorov; The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*(1941), 301-305
- [9] D.M. Levins and J.R. Glastonbury; *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **50**, 132-146(1972)
- [10] 石井 勉, 藤田重文; 化学工学, **29**, 316-321(1965)
- [11] 谷本 明, 小林 宏二, 藤田 重文; 化学工学, **27**, 424-428 (1965)
- [12] 城塚 正, 豊倉 賢, 後藤 典弘; 化学工学, **29**, 122-125 (1965)
- [13] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.228-229
- [14] M. Matsuoka and J. Garside; *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 183-192 (1991)
- [15] J. Garside; *Advances in Industrial Crystallization*, J. Garside, R.J. Davey, A.G. Jones (Ed.), Butterworth-Heinemann (1991), pp.92-104
- [16] 国井大藏; 熱的単位操作(上), 丸善(1976), pp.129-132
- [17] 松岡正邦, 早川豊彦, 藤田重文; 化学工学, **35**, 754-761 (1971)

令和 3(2021)年 9 月 3 日訂正