

回分晶析

1. 装置容積

回分晶析装置の装置容積 V_T は、最大懸濁液体積 $V_{sl,max}$ の 1.25~1.67 倍を目安に設定する [文献 1]。

$$V_T = \alpha V_{sl,max} \quad [\alpha = 1.25 \sim 1.67] \quad \cdots(1.1)$$

最大懸濁液体積 $V_{sl,max}$ [m^3 -懸濁液] は、1 バッチあたりの種晶添加量と結晶収量と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^3 -懸濁液] の比で与えられる。

$$V_{sl,max} = \frac{P}{M_{T,max}} \quad \cdots(1.2)$$

1 バッチあたりの結晶生産量 P [kg] は、次式で表される。

$$P = P_b(\tau + \theta) \quad \cdots(1.3)$$

ただし、 P_b は 1 バッチあたりの結晶生産速度[kg/s]、 τ は操作時間[s]、 θ 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^3 -懸濁液] は、最大懸濁率 $(1-\varepsilon)_{max}$ [-] を用いて次式のように導かれる。

$$M_{T,max} V_{sl,max} = \rho_c V_{sl,max} (1-\varepsilon)_{max} \quad \cdots(1.4)$$

$$M_{T,max} = \rho_c (1-\varepsilon)_{max} \quad \cdots(1.5)$$

P の式と $M_{T,max}$ の式を $V_{sl,max}$ の式に代入する。

$$V_{sl,max} = \frac{P_b(\tau + \theta)}{\rho_c (1-\varepsilon)_{max}} \quad \cdots(1.6)$$

多くの成書では上式を装置容積として定義しているが、正確には収量分の結晶を含んだ懸濁液の最大体積である。最大値を用いている理由は、なるべく厳しい側の条件で装置容積を決めるためである。

V_T の式に代入すると、回分晶析装置の装置容積 V_T を得る。

$$V_T = \frac{\alpha P}{\rho_c (1-\varepsilon)_{max}} \quad \cdots(1.7)$$

最大懸濁率 $(1-\varepsilon)_{max}$ は、最大結晶体積 $V_{c,max}$ (もとの種晶分と種晶に付着した収量分を合わせた結晶体積) と最大懸濁液体積 $V_{sl,max}$ の比で表される。

$$(1-\varepsilon)_{max} = \frac{V_{c,max}}{V_{sl,max}} \quad \cdots(1.8)$$

$$(1-\varepsilon)_{max} = \frac{P/\rho_c}{M/\rho + P/\rho_c} \quad \cdots(1.9)$$

一般に、 $(1-\varepsilon)_{max} = 0.25 \sim 0.40$ の範囲で操作される。 [文献 2]

$M_{T,max}$ の式に代入すると、 $(1-\varepsilon)_{max}$ を含まない最大懸濁密度 $M_{T,max}$ を得る。

$$M_{T,max} = \frac{P}{M/\rho + P/\rho_c} \quad \cdots(1.10)$$

$V_{sl,max}$ の式に代入したものを V_T の式に代入すると、 $(1-\varepsilon)_{max}$ を含まない装置容積 V_T を得る。

$$V_T = \alpha \left(\frac{M}{\rho} + \frac{P}{\rho_c} \right) \quad [\alpha = 1.25 \sim 1.67] \quad \cdots(1.11)$$

溶液密度 ρ [kg/m³]は、近似的に次式で求められる。

$$\rho = \frac{L+S}{\frac{L}{\rho_l} + \frac{S}{\rho_s}} \quad \cdots(1.12)$$

ただし、 L は溶媒量[kg]、 S は(固体成分としての)溶質量[kg]、 ρ_l は溶媒密度、 ρ_s は固体密度(結晶密度 ρ_c)。いま、溶液基準濃度 w_0 [kg-溶質/kg-溶液]の溶液が M [kg-溶液]あるとき、上式は次式のように導かれる。

$$\rho = \frac{M}{\frac{M(1-w_0)}{\rho_l} + \frac{Mw_0}{\rho_s}} \quad \cdots(1.13)$$

(溶液基準)
$$\rho = \frac{1}{\frac{1-w_0}{\rho_l} + \frac{w_0}{\rho_s}} \quad \cdots(1.14)$$

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。

$$w_0 = \frac{w}{1+w} \quad \cdots(1.15)$$

ρ の式に代入すると、溶媒基準濃度の溶液密度を得る。

(溶媒基準)
$$\rho = \frac{1+w}{\frac{1}{\rho_l} + \frac{w}{\rho_s}} \quad \cdots(1.16)$$

2. 物質収支 [文献 3, 4]

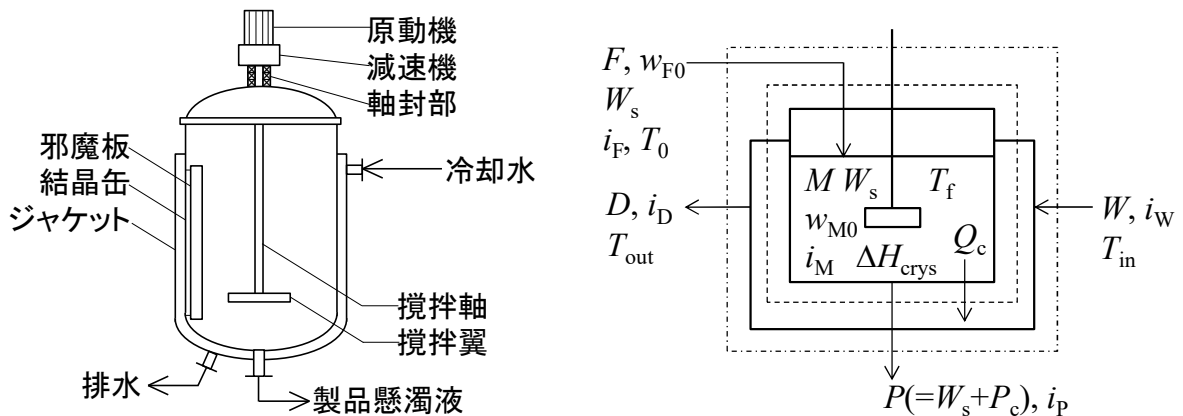


図 2.1 回分冷却晶析装置まわりの収支計算

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%)

2. 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。

$$(全物質収支) \quad F + W_s = M + W_s + P_{anh} (= M + P) \quad \cdots(2.1.1)$$

$$(成分物質収支) \quad Fw_{F0} + W_s = Mw_{M0} + W_s + P_{anh} (= Mw_{M0} + P) \quad \cdots(2.1.2)$$

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。)

$$Fw_{F0} = (F - P_{anh})w_{M0} + P_{anh} \quad \cdots(2.1.3)$$

$$P_{anh}(1 - w_{M0}) = F(w_{F0} - w_{M0}) \quad \cdots(2.1.4)$$

$$P_{anh} = F \left(\frac{w_{F0} - w_{M0}}{1 - w_{M0}} \right) \quad \cdots(2.1.5)$$

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。

$$w_0 = \frac{w}{1 + w} \quad \cdots(2.1.6)$$

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。

$$P_{anh} = F \left[\frac{w_F/(1 + w_F) - w_M/(1 + w_M)}{1 - \{w_M/(1 + w_M)\}} \right] \quad \cdots(2.1.7)$$

$$P_{anh} = F \left[\frac{w_F(1 + w_M)/(1 + w_F) - w_M}{(1 + w_M) - w_M} \right] \quad \cdots(2.1.8)$$

$$P_{anh} = F \left[\frac{w_F(1 + w_M)}{1 + w_F} - w_M \right] \quad \cdots(2.1.9)$$

$$P_{anh} = F \left[\frac{w_F(1 + w_M) - w_M(1 + w_F)}{1 + w_F} \right] \quad \cdots(2.1.10)$$

$$\boxed{P_{\text{anh}} = F \left(\frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right)} \quad \cdots(2.1.11)$$

全物質収支式に代入すると、母液量 M [kg]を得る。

$$M = F - P_{\text{anh}} \quad \cdots(2.1.12)$$

$$M = F - F \left(\frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(2.1.13)$$

$$M = F \left(1 - \frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(2.1.14)$$

$$M = F \left[\frac{(1 + w_F) - (w_F - w_M)}{1 + w_F} \right] \quad \cdots(2.1.15)$$

$$\boxed{M = F \left(\frac{1 + w_M}{1 + w_F} \right)} \quad \cdots(2.1.16)$$

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

$$\frac{P_{\text{anh}}}{M} = F \left(\frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) / F \left(\frac{1 + w_M}{1 + w_F} \right) \quad \cdots(2.1.17)$$

$$\boxed{\frac{P_{\text{anh}}}{M} = \frac{w_F - w_M}{1 + w_M}} \quad \cdots(2.1.18)$$

2. 2 水和物結晶の場合

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

$$\text{(全物質収支)} \quad F + W_s = M + W_s + P_{\text{hyd}} (= M + P) \quad \cdots(2.2.1)$$

$$\text{(成分物質収支)} \quad Fw_{F0} + \frac{W_s}{R} = Mw_{M0} + \frac{W_s}{R} + \frac{P_{\text{hyd}}}{R} (= Mw_{M0} + P/R) \quad \cdots(2.2.2)$$

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_{anh} [kg]を表すことが理解される。

$$\frac{P_{\text{hyd}}}{R} = \frac{P_{\text{hyd}}}{M_{\text{hyd}}/M_{\text{anh}}} = \left(\frac{M_{\text{anh}} \times n}{M_{\text{hyd}} \times n} \right) P_{\text{hyd}} = \left(\frac{P_{\text{anh}}}{P_{\text{hyd}}} \right) P_{\text{hyd}} = P_{\text{anh}} \quad \cdots(2.2.3)$$

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

$$Fw_{F0} = (F - P_{\text{hyd}})w_{M0} + \frac{P_{\text{hyd}}}{R} \quad \cdots(2.2.4)$$

$$P_{\text{hyd}} \left(\frac{1}{R} - w_{M0} \right) = F(w_{F0} - w_{M0}) \quad \cdots(2.2.5)$$

$$P_{\text{hyd}} = \frac{F(w_{F0} - w_{M0})}{(1/R) - w_{M0}} \quad \cdots(2.2.6)$$

$$\boxed{P_{\text{hyd}} = \frac{FR(w_{F0} - w_{M0})}{1 - R w_{M0}}} \quad \cdots(2.2.7)$$

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_{hyd} [kg] を得る。

$$P_{\text{hyd}} = FR \left[\frac{w_F/(1+w_F) - w_M/(1+w_M)}{1 - \{R w_M/(1+w_M)\}} \right] \quad \cdots(2.2.8)$$

$$P_{\text{hyd}} = FR \left[\frac{w_F(1+w_M)/(1+w_F) - w_M}{(1+w_M) - R w_M} \right] \quad \cdots(2.2.9)$$

$$P_{\text{hyd}} = FR \left[\frac{\{w_F(1+w_M) - w_M(1+w_F)\}/(1+w_F)}{1 + (1-R)w_M} \right] \quad \cdots(2.2.10)$$

$$\boxed{P_{\text{hyd}} = \frac{FR(w_F - w_M)}{(1+w_F)[1 + (1-R)w_M]}} \quad \cdots(2.2.11)$$

全物質収支式に代入すると、母液量 M [kg] を得る。

$$M = F - P_{\text{hyd}} \quad \cdots(2.2.12)$$

$$M = F - \frac{FR(w_F - w_M)}{(1+w_F)[1 + (1-R)w_M]} \quad \cdots(2.2.13)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\} - R(w_F - w_M)}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.14)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_F) + (1+w_F)(1-R)w_M - R w_F + R w_M}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.15)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_F) + (1+w_F)(w_M - R w_M) - R w_F + R w_M}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.16)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_F) + (w_M - R w_M) + w_F(w_M - R w_M) - R w_F + R w_M}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.17)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_F) + w_M + w_F w_M - R w_F w_M - R w_F}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.18)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_F) + w_M(1+w_F) - R w_F(1+w_M)}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.19)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_F)(1+w_M) - R w_F(1+w_M)}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.20)$$

$$M = F \left[\frac{(1+w_M)\{(1+w_F) - R w_F\}}{(1+w_F)\{1 + (1-R)w_M\}} \right] \quad \cdots(2.2.21)$$

$$\boxed{M = F \left(\frac{1+w_M}{1+w_F} \right) \left[\frac{1 + (1-R)w_F}{1 + (1-R)w_M} \right]} \quad \cdots(2.2.22)$$

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

$$\frac{P_{\text{hyd}}}{M} = \frac{FR(w_F - w_M)}{(1 + w_F)[1 + (1 - R)w_M]} \bigg/ F \left(\frac{1 + w_M}{1 + w_F} \right) \left[\frac{1 + (1 - R)w_F}{1 + (1 - R)w_M} \right] \quad \cdots(2.2.23)$$

$$\boxed{\frac{P_{\text{hyd}}}{M} = \frac{R}{1 + (1 - R)w_F} \left(\frac{w_F - w_M}{1 + w_M} \right)} \quad \cdots(2.2.24)$$

3. 熱収支

3. 1 所要伝熱量 [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 、 $i_{\text{sd}}(\equiv i_P)$ 、 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、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。

$$Fi_F + W_s i_{\text{sd}} - Q_c = Mi_M + Pi_P \quad [Pi_P \equiv W_s i_{\text{sd}} + P_c i_P] \quad \cdots(3.1.1)$$

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。

$$i_F - i_M = C_p(T_0 - T_f) \quad \cdots(3.1.2)$$

$$i_M - i_P = \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(3.1.3)$$

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]、 ΔH_{crys} は晶析熱[J/kg]。

i_F と i_M は、次式のようになる。

$$i_F = i_M + C_p(T_0 - T_f) = (i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + C_p(T_0 - T_f) \quad \cdots(3.1.4)$$

$$i_M = i_P + \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(3.1.5)$$

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。

$$F[(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + C_p(T_0 - T_f)] - Q_c = M(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P \quad \cdots(3.1.6)$$

$$F(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + FC_p(T_0 - T_f) - Q_c = (F - P_c)(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P \quad \cdots(3.1.7)$$

$$Fi_P + F\Delta H_{\text{crys}} + FC_p(T_0 - T_f) - Q_c = Fi_P + F\Delta H_{\text{crys}} - P_c i_P - P_c \Delta H_{\text{crys}} + P_c i_P \quad \cdots(3.1.8)$$

$$\boxed{Q_c = FC_p(T_0 - T_f) + P_c \Delta H_{\text{crys}}} \quad \cdots(3.1.9)$$

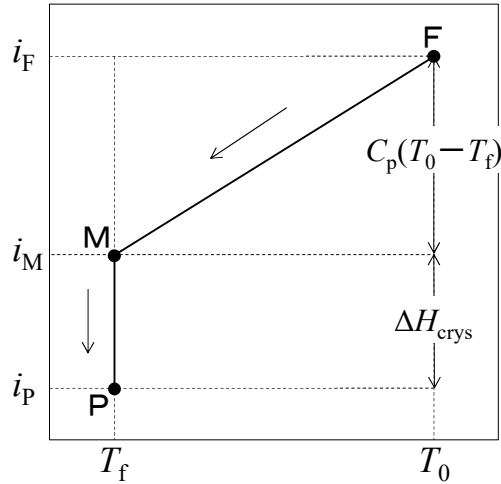


図 3.1.1 回分冷却晶析におけるエンタルピー推移の考え方

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。

3. 2 所要冷却水量

ジャケット内を流れる冷却水の入口側と出口側の流量および比エンタルピーをそれぞれ W [kg/s]、 D [kg/s]、 i_W [J/kg]、 i_D [J/kg]とすると、ジャケットを含む結晶缶周りの熱収支式は、次式で表される。

$$Fi_F + W_s i_p + W \tau i_W = M i_M + P i_p + D \tau i_D \quad [P i_p \equiv W_s i_{sd} + P_c i_p] \quad \cdots(3.2.1)$$

ただし、 τ は回分時間(冷却時間)[s]。

比エンタルピーの関係式は、次式で表される。

$$i_F = i_M + C_p(T_0 - T_f) = (i_p + \Delta H_{crys}) + C_p(T_0 - T_f) \quad \cdots(3.2.2)$$

$$i_M = i_p + \Delta H_{crys} \quad \cdots(3.2.3)$$

$$i_D = i_W + C_{ph} \left(\frac{T_{in} + T_{out,f}}{2} - \frac{T_{in} + T_{out,0}}{2} \right) = i_W + C_{ph} \Delta T \quad \cdots(3.2.4)$$

ただし、 C_{ph} は冷却水の比熱容量[J/(kg・K)]、 T_{in} はジャケット入口側の冷却水温度[K]、 T_{out} はジャケット出口側の冷却水温度[K]、 ΔT 冷却水の平均温度上昇[K]、添え字0は初期、fは最終。

冷却水の入口温度 T_{in} は、操作中一定である。一方、出口温度 T_{out} は、回分操作の場合、攪拌液温度の低下とともに変化する。そこで、操作前後における出入口温度の算術平均をとり、定数扱いとする。その温度差 ΔT [K]の分だけ冷却水が一様に温度上昇して流出するものとみなす。

比エンタルピーの式を熱収支式に代入する。

$$F[(i_p + \Delta H_{crys}) + C_p(T_0 - T_f)] + W \tau i_W = M(i_p + \Delta H_{crys}) + P_c i_p + D \tau (i_W + C_{ph} \Delta T) \quad \cdots(3.2.5)$$

全物質収支式を用いて M を消去し、冷却水出口側の流量を入口側と等置すると($D=W$)、1 バッチあたりの所要冷却水量 W_c [kg]を得る。

$$F[(i_p + \Delta H_{\text{cryst}}) + C_p(T_0 - T_f)] + W\tau i_W = (F - P_c)(i_p + \Delta H_{\text{cryst}}) + P_c i_p + D\tau(i_W + C_{\text{ph}}\Delta T) \quad \cdots(3.2.6)$$

$$F i_p + F\Delta H_{\text{cryst}} + F C_p(T_0 - T_f) + W\tau i_W = F i_p + F\Delta H_{\text{cryst}} - P_c i_p - P_c\Delta H_{\text{cryst}} + P_c i_p + D\tau i_W + D\tau C_{\text{ph}}\Delta T \quad \cdots(3.2.7)$$

$$F C_p(T_0 - T_f) = -P_c\Delta H_{\text{cryst}} + W\tau C_{\text{ph}}\Delta T \quad [W=D] \quad \cdots(3.2.8)$$

$$\boxed{W_c = \frac{F C_p(T_0 - T_f) + P_c\Delta H_{\text{cryst}}}{C_{\text{ph}}\Delta T}} \quad [W_c=W\tau] \quad \cdots(3.2.9)$$

制御冷却操作など、冷却水流量 W を操作中に変化させる場合は、 W の代わりに平均流量 W_{av} を用いる。

4. 個数収支

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。

$$N_s = N_p \quad \cdots(4.1)$$

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。

$$W_s = N_s \phi_V \rho_c L_s^3 \quad \cdots(4.2)$$

$$P = N_p \phi_V \rho_c L_p^3 \quad \cdots(4.3)$$

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。

$$\frac{W_s}{\phi_V \rho_c L_s^3} = \frac{P}{\phi_V \rho_c L_p^3} \quad \cdots(4.4)$$

$$\boxed{W_s = P(L_s/L_p)^3} \quad \cdots(4.5)$$

$$W_s = (W_s + P_c)(L_s/L_p)^3 \quad [P = W_s + P_c] \quad \cdots(4.6)$$

$$W_s[1 - (L_s/L_p)^3] = P_c(L_s/L_p)^3 \quad \cdots(4.7)$$

$$W_s(L_p^3 - L_s^3)/L_p^3 = P_c L_s^3/L_p^3 \quad \cdots(4.8)$$

$$\boxed{W_s = \frac{P_c L_s^3}{L_p^3 - L_s^3}} \quad \cdots(4.9)$$

5. 冷却操作

5. 1 制御冷却

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

の出てく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]

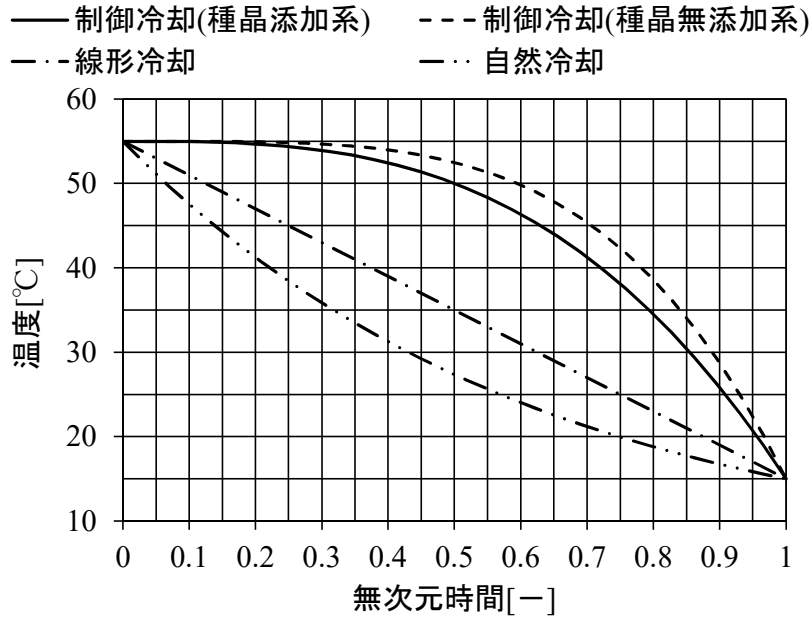


図 5.1 冷却曲線の例

5.1.1 種晶が添加される場合

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。

$$\frac{d(V\Delta C)}{dt} = \frac{dW_{tot}}{dt} \quad \dots(5.1.1.1)$$

ただし、 V は液体積[m³]、 $\Delta C(=C-C^*)$ は過飽和度[kg/m³]、 t は時間[s]、 W_{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_{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。

$$V \frac{d(\Delta C)}{dt} + (\Delta C) \frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} (N\phi_V \rho_c L^3) \quad \dots(5.1.1.2)$$

ただし、 N は結晶個数[#]、 ϕ_V は体積形状係数[-]、 ρ_c は結晶密度[kg/m³]、 L は結晶粒径[m]。

$$V \frac{d(\Delta C)}{dt} + 0 = (N\phi_V \rho_c) \frac{d}{dL} (L^3) \frac{dL}{dt} \quad \dots(5.1.1.3)$$

$$V \frac{d}{dt} (C - C^*) \frac{dT}{dt} = (N\phi_V \rho_c) (3L^2) G \quad \dots(5.1.1.4)$$

ただし、 C は溶質濃度[kg/m³]、 C^* は溶解度[kg/m³]、 G は線成長速度[m/s]。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V \rho_c G (L_s + Gt)^2}{V \left(\frac{dC^*}{dT} - \frac{dC}{dT} \right)} \quad [L \equiv L_s + Gt] \quad \dots(5.1.1.5)$$

ただし、 L_s は種晶の初期粒径[m]。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V\rho_c G(L_s^2 + 2GL_s t + G^2 t^2)}{V\left(\frac{dC^*}{dT} - \frac{dC}{dT}\right)} \quad \cdots(5.1.1.6)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V\rho_c GL_s^2}{V\left(\frac{dC^*}{dT} - \frac{dC}{dT}\right)} \left[1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad \cdots(5.1.1.7)$$

溶解度曲線が一次の多項式($C^*=a+bT$)で表されるとき、次式が成り立つ。

$$\frac{dC^*}{dT} = b \quad \cdots(5.1.1.8)$$

溶質濃度 C は、温度に依存しないことから、次式が成り立つ。

$$\frac{dC}{dT} = 0 \quad \cdots(5.1.1.9)$$

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。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3N\phi_V\rho_c GL_s^2}{V(b-0)} \left[1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad \cdots(5.1.1.10)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3W_s G}{bVL_s} \left[1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad [W_s \equiv N\phi_V\rho_c L_s^3] \quad \cdots(5.1.1.11)$$

ただし、 W_s は種晶の初期質量[kg]。

$$\boxed{-\frac{dT}{dt} = k_{cs} \left[1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right]} \quad \left[k_{cs} \equiv \frac{3W_s G}{bVL_s} \right] \quad \cdots(5.1.1.12)$$

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

$$\int_{T_0}^T (-dT) = k_{cs} \int_0^t \left[1 + 2\frac{Gt}{L_s} + \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] dt \quad \cdots(5.1.1.13)$$

$$T_0 - T = k_{cs} \left[t \Big|_0^t + 2\frac{G}{L_s} \left[\frac{t^2}{2} \right]_0^t + \left(\frac{G}{L_s}\right)^2 \left[\frac{t^3}{3} \right]_0^t \right] \quad \cdots(5.1.1.14)$$

$$T_0 - T = k_{cs} t \left[1 + \frac{Gt}{L_s} + \frac{1}{3} \left(\frac{Gt}{L_s}\right)^2 \right] \quad \cdots(5.1.1.15)$$

同様にして、制御冷却速度式を境界条件 $t=0 \sim \tau$ 、 $T=T_0 \sim T_f$ の下で積分する。

$$T_0 - T_f = k_{cs} \tau \left[1 + \frac{G\tau}{L_s} + \frac{1}{3} \left(\frac{G\tau}{L_s}\right)^2 \right] \quad \cdots(5.1.1.16)$$

ただし、 τ は回分時間[s]

上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。

$$\frac{T_0 - T}{T_0 - T_f} = \frac{t}{\tau} \left[\frac{1 + (Gt/L_s) + (1/3)(Gt/L_s)^2}{1 + (G\tau/L_s) + (1/3)(G\tau/L_s)^2} \right] \quad \cdots(5.1.1.17)$$

$$\boxed{T = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{\tau} \right) \left[\frac{1 + (Gt/L_s) + (1/3)(Gt/L_s)^2}{1 + (G\tau/L_s) + (1/3)(G\tau/L_s)^2} \right]} \quad (\text{seeded}) \quad \cdots(5.1.1.18)$$

T_0 と T_f と L_s は既知、 G と τ は事前に計算できることから、操作時間 t のときに溶液温度 T がいくらになるように操作すればよいのかが分かる。

線成長速度 G は、時間によって変化することから、冷却曲線式の形状も時々刻々変化する。なお、 G の代わりに平均線成長速度 G_{av} を用いると、妥当な曲線形状にならない。そこで、 G を含まない式に簡略化するため、次の近似式を導入する。

$$1 + (Gt/L_s) + (1/3)(Gt/L_s)^2 \approx (1/3)(Gt/L_s)^2 \quad \cdots(5.1.1.19)$$

$$1 + (G\tau/L_s) + (1/3)(G\tau/L_s)^2 \approx (1/3)(G\tau/L_s)^2 \quad \cdots(5.1.1.20)$$

これらを 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。

$$T = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{\tau} \right) \left[\frac{(1/3)(Gt/L_s)^2}{(1/3)(G\tau/L_s)^2} \right] \quad \cdots(5.1.1.21)$$

$$\boxed{T = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{\tau} \right)^3} \quad (\text{seeded}) \quad \cdots(5.1.1.22)$$

上の近似はかなり強引であるものの、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。

5.1.2 種晶が添加されない場合

冷却に伴う過飽和の生成速度と結晶析出に伴う過飽和の消費速度を等置する。

$$\frac{d(V\Delta C)}{dt} = \frac{dW_{tot}}{dt} \quad \cdots(5.1.2.1)$$

全結晶質量 W_{tot} には、核発生と結晶成長の両方の分が含まれる。

温度 T の時間微分項と全結晶質量 W_{tot} を粒子特性に関する式に置き換える。核発生を伴うことから、装置内の結晶個数が操作中に変化する。種晶添加系の結晶個数 N を時間の変数 $N(t)$ に置き換える。

$$V \frac{d(\Delta C)}{dt} + (\Delta C) \frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} [N(t) \phi_v \rho_c L^3] \quad \cdots(5.1.2.2)$$

$$V \frac{d(\Delta C)}{dt} + 0 = \phi_v \rho_c \frac{d}{dL} [N(t) L^3] \frac{dL}{dt} \quad \cdots(5.1.2.3)$$

$$V \frac{d}{dT} (C - C^*) \frac{dT}{dt} = \phi_v \rho_c \left[L^3 \frac{dN(t)}{dt} + N(t) \frac{dL^3}{dt} \right] \quad \cdots(5.1.2.4)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \phi_V \rho_c \left[\frac{L^3}{V} \frac{dN(t)}{dt} + \frac{N(t)}{V} \frac{d}{dL} (L^3) \frac{dL}{dt} \right] / \left(\frac{dC^*}{dT} - \frac{dC}{dT} \right) \quad \cdots(5.1.2.5)$$

溶解度曲線が一次の多項式($C^*=a+bT$)で表されるとき、次式が成り立つ。

$$\frac{dC^*}{dT} = b \quad \cdots(5.1.2.6)$$

溶質濃度 C は、温度に依存しない。

$$\frac{dC}{dT} = 0 \quad \cdots(5.1.2.7)$$

上の2式を冷却速度式にそれぞれ代入する。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{\phi_V \rho_c}{b-0} \left[\frac{L^3}{V} \frac{dN(t)}{dt} + \frac{N(t)}{V} (3L^2)G \right] \quad \cdots(5.1.2.8)$$

核発生速度 B [$\#/(m^3 \cdot s)$]は、次式で表される。

$$B \equiv \frac{1}{V} \frac{dN(t)}{dt} \quad \cdots(5.1.2.9)$$

変数分離して積分すると、次式となる。

$$Bt = \frac{N(t)}{V} \quad \cdots(5.1.2.10)$$

これらを冷却速度の式に代入すると、種晶無添加系における制御冷却速度式を得る。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{\phi_V \rho_c}{b} [L^3 B + 3(Bt)L^2 G] \quad \cdots(5.1.2.11)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{\phi_V \rho_c}{b} [(0+Gt)^3 B + 3Bt(0+Gt)^2 G] \quad \cdots(5.1.2.12)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{\phi_V \rho_c}{b} (4BG^3 t^3) \quad \cdots(5.1.2.13)$$

$$\boxed{-\frac{dT}{dt} = k_{cu} t^3} \left[k_{cu} \equiv \frac{4BG^3 \phi_V \rho_c}{b} \right] \quad \cdots(5.1.2.14)$$

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

$$\int_{T_0}^T (-dT) = k_{cu} \int_0^t t^3 dt \quad \cdots(5.1.2.15)$$

$$T_0 - T = \frac{k_{cu} t^4}{4} \quad \cdots(5.1.2.16)$$

同様に、制御冷却速度式を境界条件 $t=0 \sim \tau$ 、 $T=T_0 \sim T_f$ の下で積分する。

$$T_0 - T_f = \frac{k_{cu} \tau^4}{4} \quad \cdots(5.1.2.17)$$

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

$$\boxed{T = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{\tau} \right)^4} \quad (\text{unseeded}) \quad \cdots(5.1.2.18)$$

上式は、種晶添加系の式と比較して操作序盤の温度勾配がゆるやかになっており、より安全側に設計された式になっている。

5.1.3 制御冷却時間

冷却開始から終了までに要する回分冷却時間 τ [s] は、次式で表される。

$$\tau = \frac{L_p - L_s}{G_{\max}} \quad (\text{seeded}) \quad \cdots(5.1.3.1)$$

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]。

種晶無添加系の場合は、種晶粒径 L_s を 0 と置く。

$$\tau = \frac{L_p}{G_{\max}} \quad (\text{unseeded}) \quad \cdots(5.1.3.2)$$

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】

5. 2 自然冷却

一般的な冷却操作であり、最大冷却とも呼ばれる。操作初期の温度降下が大きいことから、結晶核が自然発生しやすいため、単一冷却段での粒径分布制御は困難である。結晶収量さえ確保できればよい、という程度に考えておくのが無難である。

5.2.1 自然冷却曲線【文献 1, 3, 11, 12】

冷却の伝熱速度 Q [J/s] は、全伝熱量 Q_{tot} [J] の時間変化を用いて次式で表される。

$$Q = \frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} = UA\Delta T_{\text{lm,t}} \quad \left[\Delta T_{\text{lm,t}} = \frac{(T - T_{\text{in}}) - (T - T_{\text{out}})}{\ln[(T - T_{\text{in}})/(T - T_{\text{out}})]} \right] \quad \cdots(5.2.1.1)$$

ただし、 $\Delta T_{\text{lm,t}}$ はある時間における溶液側と冷却水側の対数平均温度差(時間または溶液温度の関数)[K]、 T は溶液温度[K]、 T_{in} と T_{out} は冷却水温度[K]。

なお、 $Q=UA\Delta T_{\text{lm,t}}$ の代わりに $Q=UA(T-T_w)$ を用いる文献も多い。ただし、この場合の冷却水温度 T_w は、平均温度や入口側温度などの一定値を用いることに留意する必要がある。 $Q=UA(T-T_w)$ の式は、本来、スチームの潜熱や外気との接触など、熱冷媒側の温度変化が無視できる条件下で用いる式である。実際には、攪拌液側の温度 T と冷却水の出口温度 T_{out} は、操作中に変化する。双方の温度変化を考慮すると、上の式を用いるのが妥当である。

操作中のある時間における Q_{tot} は、熱収支で導かれたように、その時間における温度 T の原料溶液を T_f まで冷却するのに必要な顕熱 Q_{soln} と、その時間までに結晶化して放出された潜熱 Q_{crys} の和である。このことを踏まえると、 Q_{tot} の時間変化量は次式で表される。

$$\frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} = -\frac{dQ_{\text{soln}}}{dt} + \frac{dQ_{\text{crys}}}{dt} \quad \cdots(5.2.1.2)$$

顕熱の時間変化量 dQ_{soln}/dt に負号が付されている理由は、溶液温度 T が時間 t の増大とともに低下することから、 dQ_{soln}/dt 自体は負であり、負号を付して正の値にするためである。

顕熱と潜熱の時間変化項を変数分離すると、冷却速度($-dT/dt$)は次式のように導かれる。

$$\frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} = \frac{dQ_{\text{soln}}}{dT} \left(-\frac{dT}{dt} \right) - \frac{dQ_{\text{crys}}}{dT} \left(-\frac{dT}{dt} \right) \quad \cdots(5.2.1.3)$$

$$\frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} = \left(\frac{dQ_{\text{soln}}}{dT} - \frac{dQ_{\text{crys}}}{dT} \right) \left(-\frac{dT}{dt} \right) = UA\Delta T_{\text{lm,t}} \quad \cdots(5.2.1.4)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{\text{lm,t}}}{\frac{dQ_{\text{soln}}}{dT} - \frac{dQ_{\text{crys}}}{dT}} \quad \cdots(5.2.1.5)$$

溶液温度 T の関数としての Q_{soln} と Q_{crys} は、それぞれ次式で表される。

$$Q_{\text{soln}} = FC_p(T - T_f) \quad \cdots(5.2.1.6)$$

$$Q_{\text{crys}} = P_c(T)\Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(5.2.1.7)$$

これらを冷却速度式に代入すると、次式のようになる。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{\text{lm,t}}}{FC_p - \Delta H_{\text{crys}} \frac{dP_c(T)}{dT}} \quad \cdots(5.2.1.8)$$

上式に無水物の結晶収量 P_{anh} の式を代入し、母液側の質量分率 w_M を溶液温度の関数としての溶解度 $w^*(T)$ に置き換える。(T が減少すると、 w^* も減少する。)

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{\text{lm,t}}}{FC_p - \Delta H_{\text{crys}} \frac{d}{dT} \left(F \frac{w_F - w^*(T)}{1 + w_F} \right)} \quad \cdots(5.2.1.9)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{\text{lm,t}}}{FC_p - \Delta H_{\text{crys}} \left(0 - \frac{d}{dT} \frac{Fw^*(T)}{1 + w_F} \right)} \quad \cdots(5.2.1.10)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{\text{lm,t}}/F}{C_p + \frac{\Delta H_{\text{crys}}}{1 + w_F} \left(\frac{dw^*(T)}{dT} \right)} \quad \cdots(5.2.1.11)$$

溶媒基準溶解度 w^* には、van't Hoff 式または多項式を用いる。

$$\ln w^* = A - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \cdots(5.2.1.12)$$

$$w^* = a + bT + cT^2 \quad \cdots(5.2.1.13)$$

van't Hoff 式を用いた場合の自然冷却速度式は、次式のように導かれる。

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{\text{lm,t}}/F}{C_p + \frac{\Delta H_{\text{crys}}}{1 + w_F} \left[\frac{d}{dT} \exp \left\{ A - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \right\} \right]} \quad \cdots(5.2.1.14)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{\text{lm,t}}/F}{C_p + \frac{\Delta H_{\text{crys}}}{1 + w_F} \left[\frac{d}{dT} \left\{ A - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \right\} \right] \exp \left\{ A - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \right\}} \quad \cdots(5.2.1.15)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{lm,t}/F}{C_p + \frac{\Delta H_{crys}}{1+w_F} \left(\frac{\Delta H_d}{RT^2} \right) \exp\left(A - \frac{\Delta H_d}{RT}\right)} \quad \dots(5.2.1.16)$$

一方、多項式を用いる場合の自然冷却速度式は、次式のように導かれる。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{lm,t}/F}{C_p + \frac{\Delta H_{crys}}{1+w_F} \left(\frac{dw^*(T)}{dT} \right)} \quad \dots(5.2.1.17)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{lm,t}/F}{C_p + \frac{\Delta H_{crys}}{1+w_F} \left[\frac{d}{dT}(a+bT+cT^2) \right]} \quad \dots(5.2.1.18)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA\Delta T_{lm,t}/F}{C_p + \frac{\Delta H_{crys}}{1+w_F} (b+2cT)} \quad \dots(5.2.1.19)$$

操作中は、(原料溶液の冷却速度)=(冷却水の加熱速度) の関係式が成り立つ。

$$UA \frac{(T-T_{in})-(T-T_{out})}{\ln[(T-T_{in})/(T-T_{out})]} = WC_{pw}(T_{out}-T_{in}) \quad \dots(5.2.1.20)$$

$$\frac{T_{out}-T_{in}}{\ln[(T-T_{in})/(T-T_{out})]} = \frac{WC_{pw}}{UA}(T_{out}-T_{in}) \quad \dots(5.2.1.21)$$

$$\ln \frac{T-T_{in}}{T-T_{out}} = \frac{UA}{WC_{pw}} \quad \dots(5.2.1.22)$$

$$\frac{T-T_{in}}{T-T_{out}} = \exp \frac{UA}{WC_{pw}} \quad \dots(5.2.1.22)$$

$$\frac{T_{in}-T}{T_{out}-T} = K \left[K \equiv \exp \frac{UA}{WC_{pw}} \right] \quad \dots(5.2.1.23)$$

$$\frac{T_{out}-T}{T_{in}-T} = \frac{1}{K} \quad \dots(5.2.1.24)$$

$$T_{out} = T + \frac{T_{in}-T}{K} \quad \dots(5.2.1.25)$$

もう一度、(原料溶液の冷却速度)=(冷却水の加熱速度)の関係式を用いる。

$$F \left(C_p + \frac{b\Delta H_{crys}}{1+w_F} \right) \left(-\frac{dT}{dt} \right) = WC_{pw}(T_{out}-T_{in}) \quad \dots(5.2.1.26)$$

簡単のため、溶解度を一次関数の式に近似した(c=0)。

$$F \left(C_p + \frac{b\Delta H_{crys}}{1+w_F} \right) \left(-\frac{dT}{dt} \right) = WC_{pw} \left[\left(T + \frac{T_{in}-T}{K} \right) - T_{in} \right] \left[T_{out} = T + \frac{T_{in}-T}{K} \right] \quad (5.2.1.27)$$

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{WC_{pw}/F}{C_p + b\Delta H_{crys}/(1+w_F)} \left[(T-T_{in}) - \frac{T-T_{in}}{K} \right] \quad \dots(5.2.1.28)$$

$$\frac{1}{T-T_{in}} \left(-\frac{dT}{dt} \right) = \frac{WC_{pw}/F}{C_p + b\Delta H_{crys}/(1+w_F)} \left(1 - \frac{1}{K} \right) \quad \dots(5.2.1.29)$$

境界条件 $T=T_0 \sim T$ 、 $t=0 \sim t$ の下で積分すると、自然冷却曲線の式を得る。

$$\int_{T_0}^T \left(-\frac{dT}{T-T_{in}} \right) = \frac{WC_{pw}/F}{C_p + b\Delta H_{crys}/(1+w_F)} \left(1 - \frac{1}{K} \right) \int_0^t dt \quad \cdots(5.2.1.30)$$

$$-\left[\ln(T-T_{in}) \right]_{T_0}^T = \frac{t}{\tau_c} \left[\frac{1}{\tau_c} \equiv \frac{WC_{pw}/F}{C_p + b\Delta H_{crys}/(1+w_F)} \left(1 - \frac{1}{K} \right) \right] \quad \cdots(5.2.1.31)$$

$$-\ln \frac{T-T_{in}}{T_0-T_{in}} = \frac{t}{\tau_c} \quad \cdots(5.2.1.32)$$

$$\frac{T-T_{in}}{T_0-T_{in}} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad \cdots(5.2.1.33)$$

$$\boxed{T = T_{in} + (T_0 - T_{in}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)} \quad \cdots(5.2.1.34)$$

ただし、 τ_c は冷却曲線の時定数[s]であり、 $t=\tau_c$ の時点で初期温度 T_0 より 63.2%低下した温度、すなわち $0.368T_0$ になっていることを表す。なお、 $1/\tau_c$ 式の右辺の単位は、時間の逆数[1/s]になっている。このことは、 κ が無次元であること、 b の単位が $b=dw^*/dT$ より温度の逆数[1/K]になっていることから理解される。上式において、 T_0 と T_{in} は既知、 τ_c は定数として計算できることから、操作時間 t のときの溶液温度 T を操作前に計算することができる。

5.2.2 自然冷却時間

自然冷却曲線式に回分時間 $t=\tau$ と最終温度 $T=T_f$ を代入する。

$$T_f = T_{in} + (T_0 - T_{in}) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \quad \cdots(5.2.2.1)$$

$$\frac{T_f - T_{in}}{T_0 - T_{in}} = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \quad \cdots(5.2.2.2)$$

$$\ln \frac{T_f - T_{in}}{T_0 - T_{in}} = -\frac{\tau}{\tau_c} \quad \cdots(5.2.2.3)$$

$$\boxed{\tau = \tau_c \ln \frac{T_0 - T_{in}}{T_f - T_{in}}} \left[\frac{1}{\tau_c} \equiv \frac{WC_{pw}/F}{C_p + b\Delta H_{crys}/(1+w_F)} \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right) \right] \quad \cdots(5.2.2.4)$$

上式で求められる回分時間は、ある τ_c が与えられたときに、液温が設定温度 T_f に到達するまでの所要時間を表しているに過ぎず、種晶を目的の製品粒径まで成長させるのに必要となる時間を表している訳ではないことに留意する。

参考文献

- [1] 大野光之; 初歩から学ぶ化学装置設計, 工業調査会(2009), 9章 攪拌装置
- [2] 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 晶析装置・プロセスおよび利用例
- [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] J.W. Mullin and J. Nývlt; Programmed cooling of batch crystallizers, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 369-377 (1971)
- [6] J.W. Mullin; Crystallization 4th Ed., Butterworth-Heinemann(2001), Chapter 9.1.4 Batch crystallization

(pp.423-429)

- [7] H. Griffiths, *J. Soc. Chem. Ind.* **44** (1925), 7T–18T
- [8] 技術情報会編; 分離プロセスの最適化とスケールアップの進め方, 技術情報協会(2019), 4章1節 各種晶析の操作法と条件最適化(pp.153-165)
- [9] 滝山博志; 晶析の強化書 増補新版, S&T 出版(2020), 4.3章 過飽和制御方針
- [10] J.W. Mullin; *Crystallization* 4th Ed., Butterworth-Heinemann(2001), Example 9.3 Batch cooling (seeded) (pp.439-440)
- [11] D.Q. Kern; *Process heat transfer*, McGraw-Hill(1950), Chapter 18 Batch and unsteady-state processes
- [12] 尾花英朗; 熱交換器設計ハンドブック, 工学図書(1974), 6章 非定常プロセス