

< 修 士 論 文 >

## 論文題目

連続晶析における粒度分布遷移過程の  
状態空間モデルによる表現

滋 賀 大 学 大 学 院

デ ー タ サ イ エ ン ス 研 究 科

デ ー タ サ イ エ ン ス 専 攻

修了年度:2021 年度

学籍番号:6020117

氏 名:松井 宏司

指導教員:河本 薫

提出年月日:2022 年 1 月 12 日

# 目次

第1章 はじめに.....	1
1.1 背景と目的.....	1
1.2 本論文の構成.....	1
第2章 晶析と分析手法、先行研究.....	2
2.1 晶析 .....	2
2.1.1 結晶の粒度分布.....	3
2.1.2 本研究で用いた晶析方法と装置形式.....	3
2.2 状態空間モデル .....	4
2.3 パラメータのベイズ推定 .....	5
2.3.1 パラメータの事後分布.....	5
2.3.2 MCMC 法による計算 .....	6
2.4 先行研究 .....	7
2.4.1 扱う化学物質と溶液の準備方法.....	7
2.4.2 実験装置と測定方法 .....	7
2.4.3 運転プログラム .....	9
2.4.4 実験条件と実験結果 .....	9
2.4.5 先行研究における探索的データ解析.....	11
2.4.6 秋山モデル .....	12
2.4.7 先行研究の課題.....	14
第3章 本研究における実験条件と実験結果 .....	16
3.1 実験装置 .....	16
3.2 粒径の計測方法 .....	17
3.3 実験条件 .....	18
3.4 実験結果.....	19
第4章 状態空間モデルによる分析 .....	24
4.1 秋山モデルの再現結果と考察.....	24
4.2 ポアソンモデルの構築.....	26
第5章 分析結果と考察.....	29
5.1 MCMC 法による計算結果の収束診断 .....	29
5.2 各モデルのパラメータ推定 .....	34
5.3 実験データとモデルによる再現.....	36
第6章 今後の課題と結論 .....	41
6.1 今後の課題.....	41

6.2 結論 .....	42
謝辭.....	43
参考文献 .....	44
付録.....	46

# 第1章 はじめに

## 1.1 背景と目的

本研究は、滋賀大学と住友金属鉱山株式会社(以下「住友金属鉱山」)の共同研究である。住友金属鉱山では、晶析と呼ばれる技術を用いて工業製品の原料となる様々な結晶を製造し、顧客へと納品している。製造業において、顧客に納品する製品はその品質を担保する必要がある。要求される品質の製品を製造できなければ、その製品は不良品となり損失を被ることになる。すなわち、品質面で許容できる製品をより多く製造できる運転条件で製造装置を稼働できることは、企業にとって大きな利益となる。

製造された結晶の品質は一般に、結晶の粒度などによって管理されている。結晶の粒度とは、結晶の大きさやそのばらつき具合のことで、粒度分布によって表現される。製造現場では品質を判断する基準として、D50 という粒度分布の統計量を管理指標としている。なお、粒度分布や D50 については2章で詳しく述べる。一方、晶析装置の運転条件が粒度分布に及ぼす影響については解明されていないことが多い。そのため、適切な範囲となる D50 を維持するための運転条件の管理は、製造現場の「勘と経験」に頼らざるを得ない状況である。

このような現場課題に対して、本研究では、D50 ではなく粒度分布を分析対象とする方針をとる。D50 という粒度分布を要約した統計量に比べ、粒度分布そのものは結晶の成長との関係が直接的であり、その成長過程モデリングしやすいと考えられる。そこで本研究では、安定な品質を実現する運転条件を検討するために、晶析装置の運転条件が粒度分布に与える影響を時系列的に分析した。本研究から将来的に、「勘と経験」による運転条件の決定から、「明確な基準」による運転条件の決定が可能になることを目指す。なお、本研究では、住友金属鉱山より滋賀大学へ提供頂いた晶析装置を使用する。

## 1.2 本論文の構成

第2章では、はじめに晶析工学の基本的な知識と研究で用いた分析手法について説明し、つぎに秋山ら(2021)の先行研究 [1]について説明する。第3章では、本研究で用いた実験条件と、その実験結果について説明する。第4章では、実験結果および先行研究のモデルの検証結果から仮説を立て、状態空間モデルによって表現する。モデルのパラメータについては、マルコフ連鎖モンテカルロ(Markov Chain Monte Carlo;MCMC)法によってベイズ推定を行う。第5章では、MCMC法の計算結果の収束診断を行なったうえで、推定されたパラメータに基づく予測と実験データの比較をおこなう。第6章では、今後の課題として、本研究において新たに発見された課題などについて述べる。



## 第2章 晶析と分析手法、先行研究

本章では、はじめに晶析工学の基本的な知識と本研究で用いた分析手法について説明し、次に秋山らの先行研究 [1]について説明する。

### 2.1 晶析

結晶とは、「原子あるいは分子を構成単位とする3次元的な繰り返し構造を持った固体」である [2]。結晶となる物質は食塩や砂糖など様々あり、それらは食品や工業製品の原料となるため、晶析という技術を用いて工業的に大規模生産されている。晶析とは、「物質精製および結晶粒子製造を目的として行われる工業的結晶化」である [2]。晶析では、研究における用意された高純度の溶液からの結晶化とは異なり、不純物を多く含む溶液から純度の高い結晶を経済的に大量に作る事が要求される。

結晶の特性は、個々の結晶の大きさや、集合体の大きさのばらつきなどの性質によって決まる。例えば、うまみ成分として知られる L-グルタミン酸には、図 2.1 のように粒状の  $\alpha$  型と針状の  $\beta$  型の2つの結晶形態が存在する [3]。 $\alpha$  型の L-グルタミン酸の結晶に対し、 $\beta$  型の結晶は熱力学的に安定な、すなわち温度や圧力が一定ならばその状態を維持しやすい性質を持つ [3]。また、 $\alpha$  型と  $\beta$  型の結晶が析出する比率は溶質濃度と溶液投入時間によって異なることが知られている [4]。

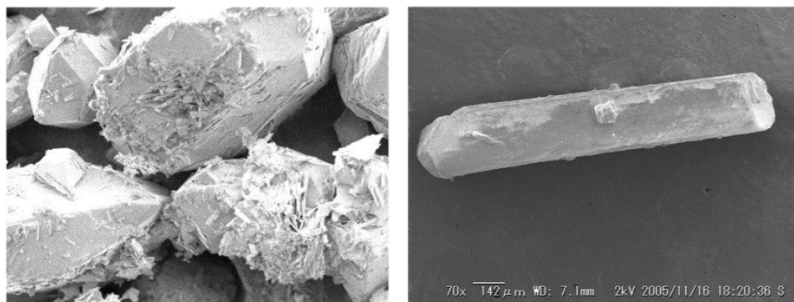


図 2.1. L-グルタミン酸の結晶(左:  $\alpha$  型、右:  $\beta$  型) [3]

一般的な L-グルタミン酸製品は  $\alpha$  型とされるが、上記の性質のため  $\beta$  型結晶の方が得やすい問題点がある [5]。工業的には  $\alpha$  型をより多く生産できるほうが利益となるため、 $\alpha$  型の割合が高い結晶は品質が良いといえる。このように、同一物質の結晶であってもその形状や大きさが異なるため、結晶の大きさやそのばらつきを管理することが、結晶の品質管理につながる。結晶の大きさやそのばらつきのことを粒度と言い、工業的には許容できる粒度の範囲に収まるよう、溶液濃度等の条件を調整することが求められる。

### 2.1.1 結晶の粒度分布

粒度分布とは、「測定対象となるサンプル粒子群の中に、『どのような大きさ(粒子径)の粒子が、どのような割合(全体を 100%とする相対粒子量)で含まれているか』を示す指標(表現手段)」[6]である。粒度分布は一義的なものではなく、その大きさ(すなわち粒度)を計測する尺度は、長さや表面積、体積など多義的である。また、割合を計算する場合も、該当する結晶群の個数の全個数比を計算する場合や、該当する結晶群の体積の全体積比を計算する場合もある。その中でも、製造現場における品質管理でよく用いられる粒度分布を図 2.2 に示す。

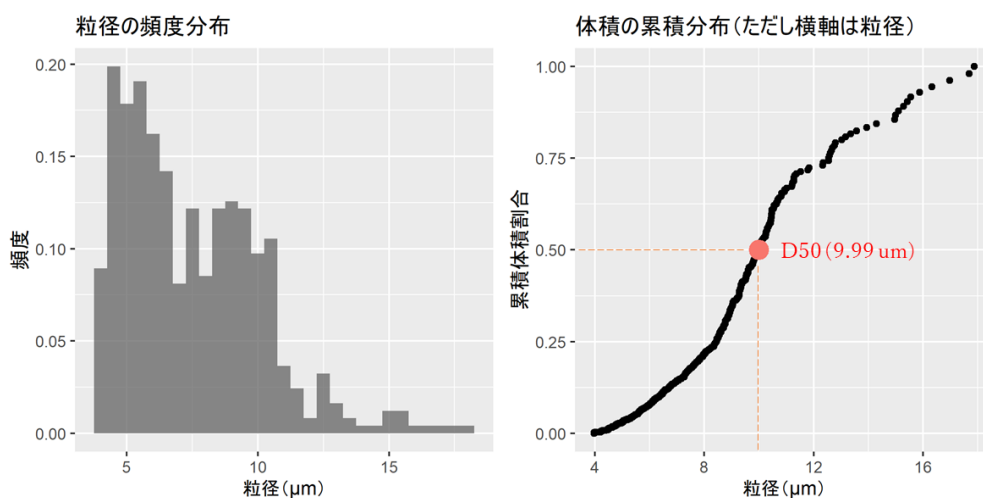


図 2.2. 粒度分布の例

粒径とは、結晶の形状が(真)球であると仮定したときの球の直径である。ほとんどの粒子は複雑かつ不規則な形状であり、立方体や球のように直接的に粒子径を定義することはできない。そこで、「球相当径」という間接的な定義を用いる [6]。なおここでは横軸に球相当径の直径である粒径を用いているが、結晶がもつ特性によっては球相当径の表面積や体積を用いる場合もある。

粒径の頻度分布(図 2.2 左図)の縦軸は、すべての結晶のうち、一定の粒径区分(ビンの幅)に属する結晶の割合を示している。体積の累積分布(図 2.2 右図)の縦軸は、「すべての結晶の体積の総和」に対する「ある粒径以下の結晶の体積の総和」の累積相対割合である。この累積分布においては球相当径の体積が用いられることが多い。なお先ほどと同様に、結晶がもつ特性によっては個数や表面積の累積分布で表現する場合もある。図 2.2 右図における D50 とは、体積累積分布の中央値の粒径である。すなわち、「粒径が D50 以下の結晶の体積の総和」が「すべての結晶の体積の総和の 50%」になるということを意味する。

### 2.1.2 本研究で用いた晶析方法と装置形式

何の結晶を生成するか、あるいはどのような特性をもつ結晶を生成するかなどによって、晶析の方法は異なる。ここでは、本研究で用いた晶析の方法である化学反応法と、本研究で使用する晶

析装置の形式である連続式について説明する。

化学反応法は、化学反応により目的物質を生成させることにより、過飽和状態を作る方法である [2]。過飽和状態を説明するために、まずは溶解度および飽和状態について説明する。溶解度とは、一定の条件下において溶媒 100 g あたりに溶ける溶質の量である。溶解度の量の溶質が溶媒に含まれている場合の溶液の濃度を飽和濃度といい、この状態を飽和状態という。飽和濃度より高い濃度の状態は過飽和状態となり、何らかの衝撃が加わると結晶の析出などが起こる。

結晶は核形成(核化とも呼ばれる)、核成長(結晶成長とも呼ばれる)の 2 ステップを経て生成される。過飽和状態では、溶媒中の溶質が集合することで結晶核が形成される。この段階が核形成である。次いで、生成した核に溶液中の溶質が次々と組み込まれ、結晶は成長(核成長)していく。晶析装置内では、核形成・核成長は逐次的かつ並列的に進行するため、経時的に結晶数・個々の結晶の粒径は変化する。すなわち、核形成と核成長の速度は製品結晶の粒径分布に影響を与える。しかし、定量的な議論は難しく、定性的に個々の結晶の成長時間が異なることが知られているのみである。

晶析装置には、溶液の供給方法の違いにより、連続式、回分式という形式がある [2]。連続式は、溶液を連続的に晶析装置に供給し、製品結晶も連続的に取り出す形式である。一方で回分式は、最初に用意した溶液を装置に供給したら、それ以降は溶液を供給せず、溶液を蒸発や冷却することで製品結晶を取り出す形式である。いずれの形式においても、結晶の粒度分布を安定させるには結晶の発生や成長速度などを一定に保たなければならない。上述の通り、晶析現象は非常に複雑であるため、結晶の発生や成長速度を一定に保つことは難しい。また結晶の発生や成長速度が粒度分布に与える影響は単純ではなく、均一な粒度の結晶を生成するのは困難である。しかし回分式では、核化のタイミングさえ揃えることができれば、個々の結晶の装置内滞留時間の分布がないため、原理的に粒径のそろった製品結晶が得られる。

製造現場では、結晶の品質向上、すなわち粒度管理の正確性が求められている。どちらかといえば、連続式よりも回分式で晶析するほうが粒度の管理はしやすい。しかし、生産規模や経済的な事情などから、大規模な生産が可能な連続式の晶析でなければならない場合がある。

## 2.2 状態空間モデル

Upton and Cook(2010) [7]において、時系列は「時点ごとの確率変数の測定値を時間順に並べた系列」と説明されている。すなわち時系列は、データの並び順にも意味があることが特徴となる。時系列データでは、特に将来の値を予測することに関心がある。例えば、連続晶析において溶液の濃度を変更した際に、その 30 分後に粒度分布がどのように変化するかを予測することなどが挙げられる。その際、時系列データをどのようにモデル化するかが焦点になる。つまり、時系列分析の目的は、時間によって変化する確率分布を推定することで、その規則性を解釈することである。

時系列データは状態空間モデルを用いることで、柔軟にモデル化することができる。状態空間モデルは、目に見えない状態の変化を表現する「状態モデル」と、我々が観測できるデータを表現

する「観測モデル」を組み合わせたモデルである [8]。時点 $t$ での状態を $\alpha_t$ 、時点 $t$ での観測値を $y_t$ としたとき、状態空間モデルは式(2.1)、式(2.2)で表記される。ただし $f$ と $g$ は、条件付確率密度関数(離散型の変数の場合は確率質量関数)である。

$$\alpha_t \sim f(\alpha_t | \alpha_{t-1}) \quad (2.1)$$

$$y_t \sim g(y_t | \alpha_t) \quad (2.2)$$

式(2.1)と式(2.2)はともに方程式の形で表現されることが多く、状態の変化を表す方程式は「状態方程式」、観測値を表現する方程式を「観測方程式」と呼ぶ。

## 2.3 パラメータのベイズ推定

構築した状態空間モデルには、推定しなければならないパラメータがある。パラメータ推定には、対象とする確率現象の結果がもっとも起こりやすいように統計モデルのパラメータを決定する最尤推定がある [9]。しかしパラメータ推定の際、尤度関数が複雑であることやパラメータ数の多さの問題などから、最尤推定では困難が生じることがある。そのような場合に、パラメータ推定については、ベイズ統計学を基盤とする推定方法であるベイズ法がもちいられる。ベイズ推定は、次の手順で進める [8]。

1. データやその収集過程に関する知識に基づき、確率モデルを作る
2. 観測されたデータを条件として、モデルのパラメータの事後確率分布を計算する
3. データに対するモデルの当てはまりや、計算された事後確率分布の評価をおこなう

手順1の例を説明する。例えば、「1 日のビールの売り上げ(万円)を 100 日分記録したデータ」があったとする。経験上、ビールの売り上げ $Y$ は、その日の気温 $x$ が高いほど多くなることが知られている。この知識を生かし、「気温が 0 度のときは $\beta_0$ 万円売れて、気温が 1 度上がるごとに $\beta_1$ 万円ずつ売り上げが増える」という仮説を立てる。また、ビールの売り上げ $Y$ は、平均値 $\mu$ 、売り上げのばらつき $\sigma^2$ で変動すると仮定する。このとき、ある日のビールの売り上げ $Y_i$ は、その日の売り上げの平均値 $\mu_i$ 、その日の気温 $x_i$ を用いて、式(2.3)、式(2.4)のような確率モデルで表現される。

$$u_i = \beta_0 + \beta_1 x_i \quad (2.3)$$

$$Y_i \sim N(\mu_i, \sigma^2) \quad (2.4)$$

この式において、推定したいパラメータは $\beta_0, \beta_1, \sigma^2$ となる。このように確率モデルを作ること、説明変数である気温 $x$ によって目的変数であるビールの売り上げの平均値 $\mu$ が変化することが想定できるようになる。

### 2.3.1 パラメータの事後分布

ベイズ統計学では、モデルのパラメータは何らかの確率分布に従う確率変数であるとする。データが得られる前に想定したパラメータの確率分布を事前分布といい、実際に得られたデータで条

件づけられた確率分布を事後分布という。データ $D$ があり、確率モデル $f$ を仮定し、その確率モデルのパラメータが $\theta$ であるとき、ベイズの定理は式(2.5)であらわされる。

$$\pi(\theta|D) = \frac{f(D|\theta)\pi(\theta)}{P(D)} \quad (2.5)$$

ベイズの定理より、事後分布 $\pi(\theta|D)$ は、事前分布 $\pi(\theta)$ とデータから計算される尤度 $f(D|\theta)$ の積に比例する。すなわち、事前分布に想定する分布によって、事後分布に反映される尤度の影響の大きさが変わってくる。対象に対する前提知識や想定がない場合、すべての可能性は均等であると仮定する必要がある。これを理由不十分の原則という。この場合、事前分布に無情報事前分布を用いることが多い。無情報事前分布とは、パラメータが取り得るすべての値に対して、みな等しく平等に低い確率密度を割り当てた確率分布である。たとえば、裾の広い一様分布や分散が非常に大きい正規分布などが無情報事前分布として用いられる。

このように、パラメータが事前分布と尤度の積に比例する事後分布に従うという想定には、次の3つが利点として挙げられる。1つ目は、事後分布を推定した後に新たなデータが入手できた時、推定した事後分布を新たな事前分布として再び事後分布を計算できることである。これをベイズ更新と呼ぶ。また、ベイズ更新には逐次合理性があり、更新後のパラメータ $\theta$ の事後分布はベイズ更新の順序によらない。2つ目は、現象の観察や理論的背景から得られる想定を事前分布に反映できることである。3つ目は、パラメータ $\theta$ が取りうる値の範囲を確率的に推定できることである。

### 2.3.2 MCMC 法による計算

Markov Chain Monte Carlo (MCMC; マルコフ連鎖モンテカルロ)とは乱数発生のためのアルゴリズムである。事後分布 $\pi(\theta|D)$ のもとでのパラメータ $\theta$ の期待値は $\int_{-\infty}^{\infty} \pi(\theta|D) \cdot \theta \, d\theta$ となるが、特にパラメータが多い時には $\pi(\theta|D)$ が非常に複雑となりこの積分を解析的に計算することができない。このような計算ができるような、確率モデルと(自然共役な)事前分布のペアは存在するが、限定的な場合であり対応できない尤度や分布がほとんどである。そこで、MCMC によって事後分布に従う乱数を発生させることで、パラメータがある範囲の値を取る確率や、事後分布の期待値などが計算できるようになる。なお本研究では、MCMC 法の1つである NUTS [10]を用いた。

MCMC 法では、アルゴリズムの都合上、乱数が初期値へ依存してしまうことや、連続するサンプルに自己相関が含まれてしまうことが起こりえる。そこで、MCMC 法を用いる場合には、初期値依存を解消するために、マルコフ連鎖の初期のウォームアップ期間のサンプルを棄却することや、複数の初期値から独立なマルコフ連鎖を生成することが行われる。また、乱数の自己相関を抑えるために、マルコフ連鎖から一定の間引き間隔(thin)でサンプルを採用する。

MCMC 法で得られたサンプルが事後分布に収束しているかどうかを判断するために、収束診断が必要である。この収束診断法方法として、トレースプロットによる目視判定、 $\hat{R}$ による判定、自己相関の判定などがある。トレースプロットは MCMC の乱数値の軌跡を示した図であり、複数の独立なマルコフ連鎖が交差しており、その値の変動幅が安定していることを目視で確認する。 $\hat{R}$ は Gelman and Rubin(1992) [11]で提案された統計量であり、サンプルが適切な事後分布から生成され、かつ

サンプルサイズが十分大きければ、 $\hat{R}$ は1に収束する。一般に、 $\hat{R} < 1.1$ となれば収束したと判断される。自己相関の判定では、ラグの増加とともに自己相関の値が0に近づくかをみる。

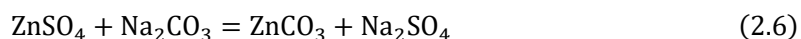
最後にデータに対するモデルの当てはまりや、計算された事後分布の評価をおこなう。本研究では、95%ベイズ信用区間(事後分布のサンプルを大きさで並び替えたときの2.5%点から97.5%点の範囲)を可視化すること、および観測モデルの対数尤度 $\sum \log f(y_t|\alpha_t)$ を計算することでモデルを評価した。

## 2.4 先行研究

本節では、導入・比較のため、秋山らの先行研究 [1]について説明する。はじめに実験装置・実験条件について説明し、つづいて実験結果・分析結果を説明する。

### 2.4.1 扱う化学物質と溶液の準備方法

秋山ら [1]の研究で扱った化学物質は全部で4つあり、硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4$ )、炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸亜鉛( $\text{ZnCO}_3$ )、および硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )である。0.1 mol/L 硫酸亜鉛水溶液・炭酸ナトリウム十水和物1級試薬をそれぞれ純水で希釈・溶解することで、任意の濃度の硫酸亜鉛水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を用意する。ただし、設備の都合上、体積を計測できないため濃度の単位は mol/kg としている。炭酸亜鉛と硫酸ナトリウムは、硫酸亜鉛水溶液と炭酸ナトリウム水溶液が反応槽で反応した際に生成される化学物質であり、その化学反応式は式(2.6)である。炭酸亜鉛のみ難溶性であるため、炭酸イオンと亜鉛イオンが反応すると直ちに溶液中に炭酸亜鉛が析出する。



### 2.4.2 実験装置と測定方法

先行研究 [1]で使用された連続晶析の実験装置の構成の全体像を図 2.3 に示す。

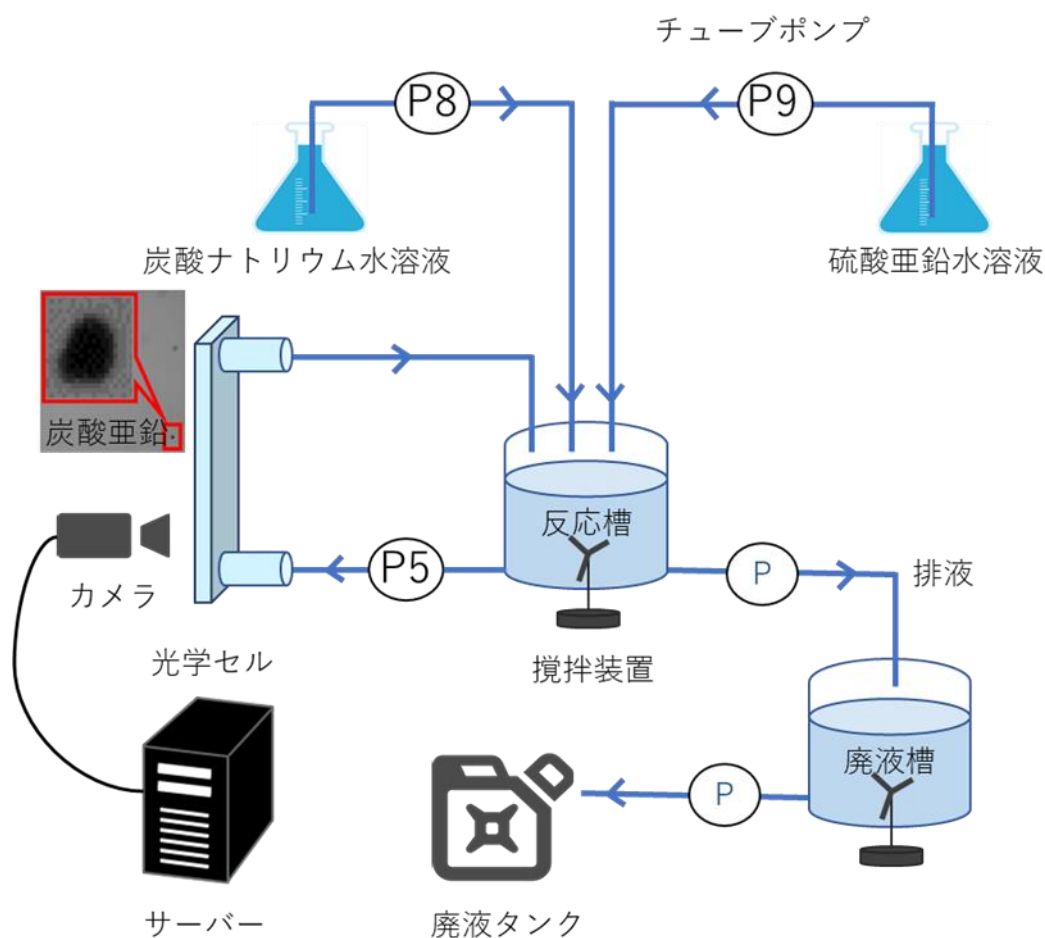


図 2.3. 先行研究 [1]における実験装置の構成

まず、炭酸ナトリウム水溶液・硫酸亜鉛水溶液をペットボトルに用意し、チューブポンプ (P8、P9) を使用して反応槽へと連続で供給する。反応槽では、攪拌装置により溶液を十分にかき混ぜており、炭酸ナトリウム水溶液と硫酸亜鉛水溶液が化学反応することで炭酸亜鉛の結晶が析出する。また、反応槽の溶液が一定の量となるようにセンサーで管理されており、廃液槽を通じて廃液タンクへと適宜排水される。

光学セルは空洞のある石英ガラス製容器であり、光の透過や反射による障害が起こりにくい性質を持つ。反応槽で析出した炭酸亜鉛の結晶は、チューブポンプ (P5) によって溶液とともに汲み上げられ、光学セルを通り再び反応槽へと流れる。光学セル内では、流れる炭酸亜鉛の結晶をカメラで毎秒 8 枚間隔で撮像し、撮像された画像を画像処理サーバーで処理する。また、光量確保のため、撮像の際はセルの後方に設置されている LED ライトが撮像にあわせて点滅している。

撮像した画像からピントがあっている結晶近傍の画像を切り取り、既定のロジックによってその検出枠の面積を算出する。その面積を、結晶が球体とみなした場合の断面の円の面積と仮定することで、その球体の直径を粒径として算出している。ただし、画像には気泡や糸くずなどのゴミが写り

こむことがあり、それらを結晶と誤認識して粒径を計測してしまうことがある。そのため、50  $\mu\text{m}$ 以上の結晶(経験から定めた値)は除外している。なお画像処理のロジックは住友金属鉱山が開発したノウハウであるため、詳細な説明は伏せる。

### 2.4.3 運転プログラム

データを取得する際、一定の運転プログラムを繰り返すことによりデータの再現性を持たせている。実験装置はサーバーで動作を管理しており、その運転プログラムは表 2.1 のとおりである。

表 2.1. 運転プログラム

状態遷移時間(秒)	機器	動作状態
1	攪拌機(反応槽)	ON
1	攪拌機(廃液槽)	ON
3	P8 ポンプ	ON
3	P9 ポンプ	ON
4	P5 ポンプ	ON
10	カメラ・照明	ON
130	カメラ・照明	OFF
131	P5 ポンプ	OFF
132	P8 ポンプ	OFF
132	P9 ポンプ	OFF
133	攪拌機(反応槽)	OFF
133	攪拌機(廃液槽)	OFF

この運転プログラムは 1 サイクル 133 秒となっている。プログラム開始 1 秒後に反応槽と廃液槽の攪拌機が始動し、遅れて溶液供給用のポンプ等が作動する。そして、プログラム開始 10 秒後から 130 秒後の 2 分間にカメラを用いて画像データを蓄積する。撮像期間が終了すると、ポンプと攪拌機が順次停止する。溶液の濃度変更では、溶液の入ったペットボトルに入っているチューブを、手動で別濃度の溶液が入ったペットボトルに移し替えている。だが、この作業は簡単かつ時間がかからないので、実験装置の運転に影響は出ない。

### 2.4.4 実験条件と実験結果

装置の運転条件として設定できる項目には、溶液の温度、pH、溶液濃度、攪拌速度・溶液の供給速度などがある。中でも、溶液濃度は変更が容易且つ、粒度への影響が最も大きいと考えられる。そのため、先行研究 [1]では、溶液濃度の変化にのみ着目し、その他の運転条件は固定した



もとで「硫酸亜鉛水溶液と炭酸ナトリウム水溶液の濃度を、ともに 0.001 mol/kg から 0.0015 mol/kg へ変化させる」という条件で実験を行っている。なお、溶液の濃度変更時間は、観測される粒度がある程度定常状態に落ち着いていると考えられる、D50 の変動が小さくなった以降の時間に設定している。先行研究の実験結果を図 2.4 に示す。

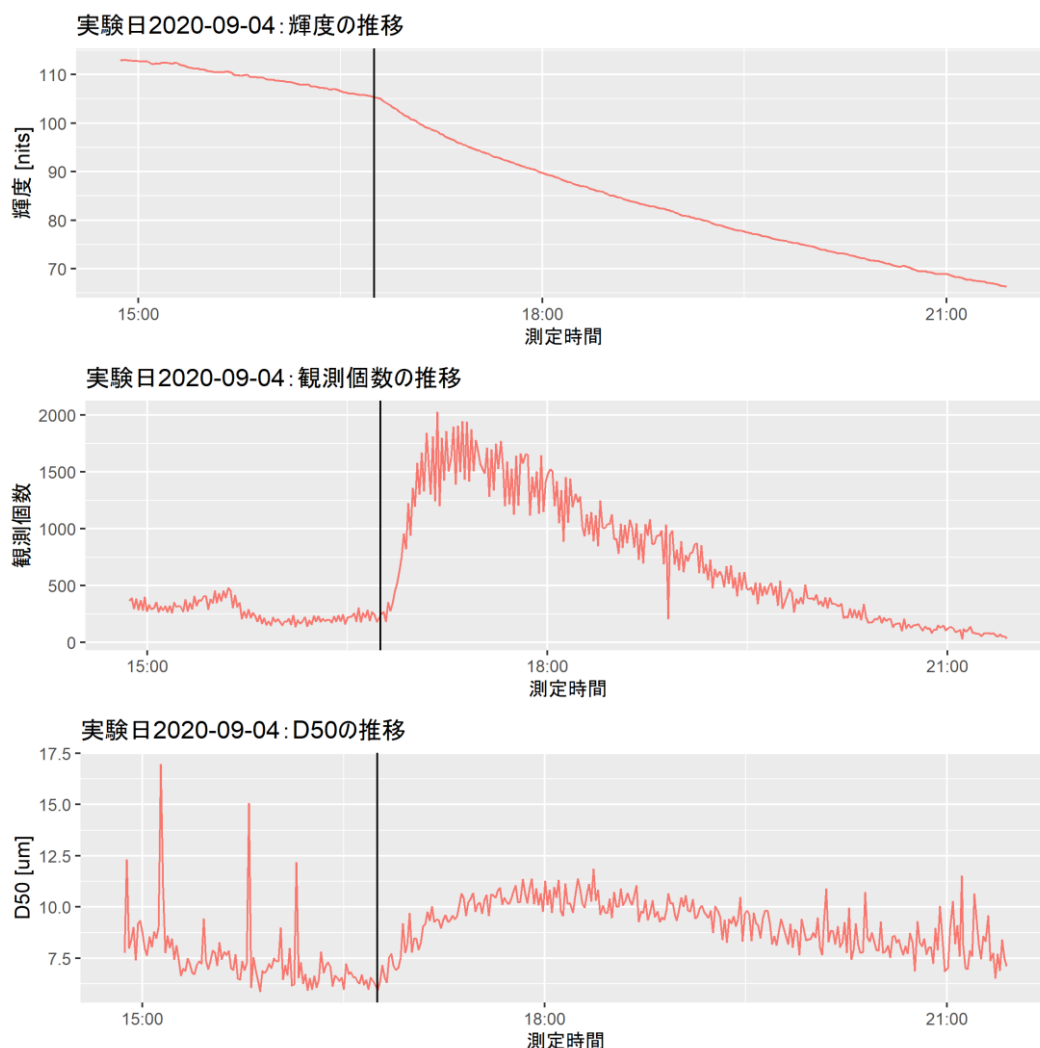


図 2.4. 先行研究 [1]における実験結果

横軸は実験の測定時間であり、ロットと呼ばれる 1 分単位での統計量をデータの単位としている。縦線(16:45)が濃度変更時間であり、溶液濃度を 0.001 mol/kg から 0.0015 mol/kg へ上昇させている。図は上から順に、画像平均輝度、観測結晶数、そして D50 である。本来、画像平均輝度は晶析メカニズムとは関係ないパラメータである。しかし本研究では、晶析の時系列的な遷移を観測する方法として、一定間隔で溶液を撮像した画像から結晶を検出する方法をとっている。つまり、画像の輝度が観測される結晶数・粒径に影響を与える可能性がある。

先行研究では、この結果から次の 2 つを主張している。(1)濃度を濃くした時点より観測結晶数が増加し、D50 も大きくなっている。すなわち、溶液濃度の増加は、粒度分布に対して何らかの影

響を与える。(2)輝度の低下、あるいは観測結晶数の低下が D50 にどのような影響を与えているか分からない。そのため、輝度や観測結晶数の低下と D50 の関連性について考慮しなければ、溶液濃度の変化が D50 に与えた影響のみを調べることは困難である。

#### 2.4.5 先行研究における探索的データ解析

探索的データ解析は、アメリカの統計学者ジョン・テューキーによって提唱されたものである[7]。探索的データ解析の観点は、「現実のデータを注意深く観察し、数学的理論体系をよりどころとしたデータに基づく推論を実行すること」である [12]。先行研究 [1]において秋山らは、晶析工学の知見から演繹的に導き出された数理モデルではなく、実験によって得られたデータに基づく推論から数理モデルを構築している。

秋山らは溶液濃度を濃く変化させたとき、粒径の大きさによって観測個数の変化が異なるかを確認するために、粒度分布をその 10%分位点を目安に、表 2.2 に示す 11 の粒径域に分割した。実験データから各粒径域に属する結晶数の割合をロット単位に集計し、その割合の推移を示したものが図 2.5 である。その結果、次の主張をしている。(1)17:30 以降、輝度や観測結晶数が時間経過とともに低下し続けている一方で、すべての粒径域の割合は一定であるように見える。ただし、輝度・観測個数が極端に減少するとその変動が大きくなる。(2)溶液濃度を濃くすると、大きな結晶の割合が増加する。秋山らは図 2.4、図 2.5、および前節で主張していたことを踏まえ、次の仮定をした。(1)分割した粒度分布の粒径域の割合は、輝度や観測結晶数のある程度の低下までは影響は受けない。(2)溶液濃度を濃くすることにより、結晶成長が促進され、大きい粒径域の結晶の割合が増加した。

表 2.2. 粒径域の分類とその範囲

粒径域の分類	下限 [ $\mu\text{m}$ ]	上限 [ $\mu\text{m}$ ]
u4.5	0	4.5
u4.75	4.5	4.75
u5	4.75	5
u5.5	5	5.5
u6	5.5	6
u6.5	6	6.5
u7	6.5	7
u8.5	7	8.5
u10	8.5	10
u13	10	13
u50	13	50

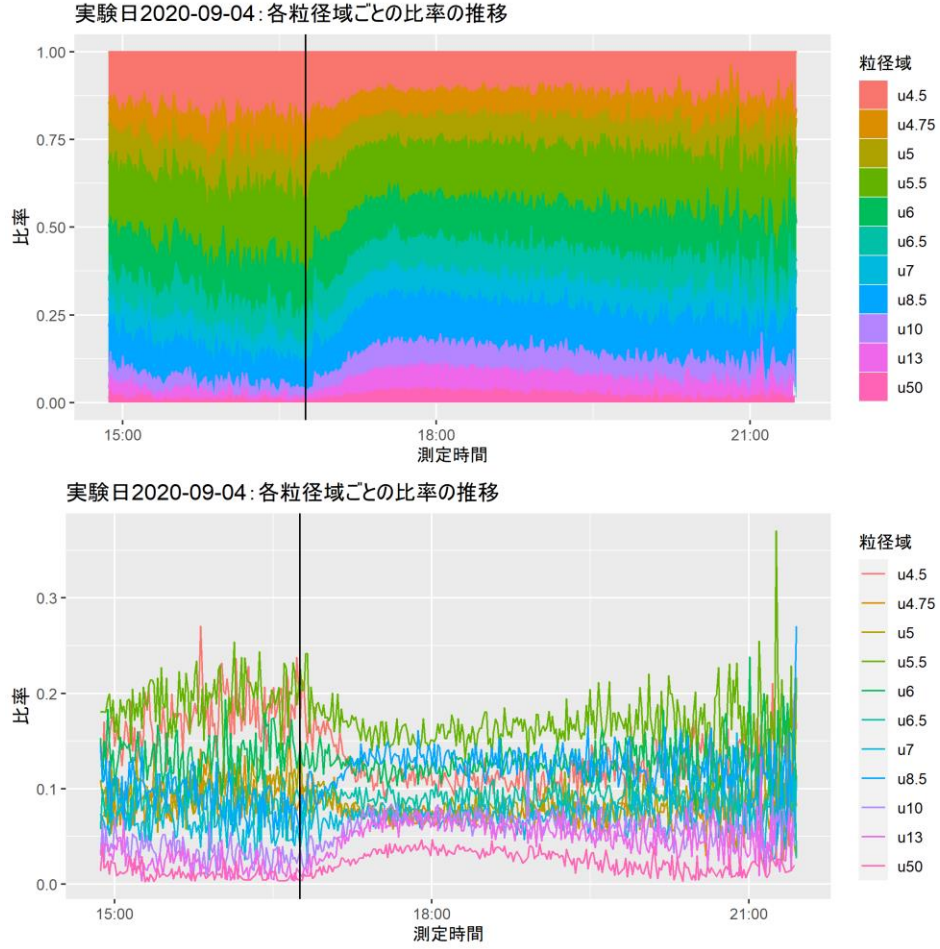


図 2.5. 先行研究 [1]における各粒径域に属する結晶の割合の推移

## 2.4.6 秋山モデル

本節では、先行研究 [1]で提唱された状態空間モデル(以下、秋山モデル)について説明する。前節での仮定を踏まえ、その仮定の真偽を確かめるために「分割した粒径域ごとに、溶液濃度に依存して結晶成長割合が異なるモデル」が提案された。また、確率的に観測される各粒径域の割合から、直接観測できない反応槽の真の割合の濃度に依存した遷移を推定するため、状態空間モデルを用いた。秋山モデルでは状態モデルが式(2.7)、式(2.8)、観測モデルが式(2.9)で表される。また、図 2.6 左図に結晶成長や排液による割合の遷移のイメージ図を示す。

$$\text{状態モデル } x_{t+1} = A(c_t)x_t \quad (2.7)$$

$$\begin{pmatrix} x_{t+1,1} \\ x_{t+1,2} \\ x_{t+1,3} \\ \vdots \\ x_{t+1,11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-p_{t,1} & q & \cdots & \cdots & q & q \\ p_{t,1} & 1-p_{t,1}-q & \cdots & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & p_{t,2} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & 1-p_{t,10}-q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & p_{t,10} & 1-q & 1-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{t,1} \\ x_{t,2} \\ x_{t,3} \\ \vdots \\ x_{t,11} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

$$\text{観測モデル } y_t \sim M(x_t, n_t) \quad (2.9)$$

$$\text{ミカエリス・メンテン式 } p_{t,i} = \frac{k_{2,i}c_t}{k_{1,i} + c_t} \quad (2.10)$$

$x_t = (x_{t,1}, \dots, x_{t,11})^t$ :  $x_{t,i}$ は $t$ 時点における粒径域 $i$ の割合

$c_t$ :  $t$ 時点における溶液濃度

$A(c)$ : 溶液濃度 $c$ に依存する遷移確率行列

$y_t = (y_{t,1}, \dots, y_{t,11})^t$ :  $y_{t,i}$ は $t$ 時点における粒径域 $i$ の観測結晶数

$M$ : 多項分布

$n_t$ :  $t$ 時点における観測結晶数

$p_{t,i}$ :  $t$ 時点における粒径域 $i$ の結晶成長確率

$q$ : 放流率

$k_{1,i}$ : 粒径域 $i$ のミカエリス・メンテン定数

$k_{2,i}$ : 粒径域 $i$ の最大成長割合

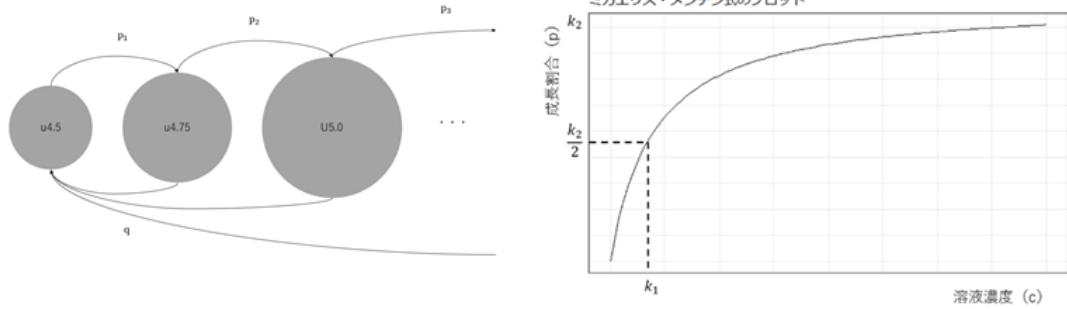


図 2.6. 左) 結晶成長のイメージ図、右) ミカエリス・メンテン式のプロット

秋山モデルは、時刻 $t$ における粒径域 $i$ の結晶成長確率 $p_{t,i}$ は溶液濃度 $c_t$ に依存して異なるという仮定をおいた状態空間モデルである。また、 $p_{t,i}$ はミカエリス・メンテン式を用いて表現している。状態モデルは、 $t + 1$ 時点における粒径域毎の比率 $x_{t+1}$ が、 $x_t$ と、 $p_{t,i}$ および各粒径域から粒径域 $u_{4.5}$ へ遷移する確率 $q$ によって表現される遷移確率行列 $A(c)$ との積によって決まるというモデルである。観測モデルは、状態モデルによって推定された $x_t$ と全体の観測結晶数 $n_t$ をパラメータとする多項分布により、粒径域毎の観測結晶数 $y_t$ が観測されるというモデルである。

遷移確率行列 $A(c)$ は式(2.8)の行列部分であり、図 2.6 左図の仮定に従う。 $t$ 時点における粒径域 $i$ の割合 $x_{t,i}$ から、結晶成長割合 $p_{t,i}$ だけ1つ粒径の大きい粒径域 $i + 1$ へと移動(成長)する。さらに、反応槽の排液による影響を考慮し、放流率 $q$ の確率で粒径域 $i$ の割合が減少する。ここで、割合の総和を1にするためかつ、新たな結晶が析出するときは小さな結晶であると考えられるため、放流によって減少した割合は、最小の粒径域へ $q$ の確率で移動すると仮定している。

このモデルにおいて、溶液濃度と結晶成長の関係は、式(2.10)のミカエリス・メンテン式 [13]で表現される。ミカエリス・メンテン式とは、酵素の反応速度論に関するモデルあり、図 2.6 右図のように酵素の反応速度が基質の濃度に依存することを示した式である。 $k_1$ と $k_2$ はミカエリス・メンテン式

のパラメータであり、 $k_1$ はミカエリス・メンテン定数と呼ばれ、 $k_2$ は濃度が無限大の時の反応速度の極限である。ミカエリス・メンテン定数 $k_1$ は、反応速度が $k_2$ の半分となるときの基質濃度を表している。結晶の成長速度は溶液濃度に対して単調に増加すると考えられるが、反応槽の容量や溶液流量などが一定の状況下では結晶の成長速度に上限があり、一定の値に収束すると考えられるため、溶液濃度と結晶の成長速度の関係にミカエリス・メンテン式が用いられている。

秋山モデルを適用し、各粒径域ごとの比率を再現した結果を図 2.7 に示す。なお、比率の再現には、MCMC で求められたパラメータの事後平均を用いている。

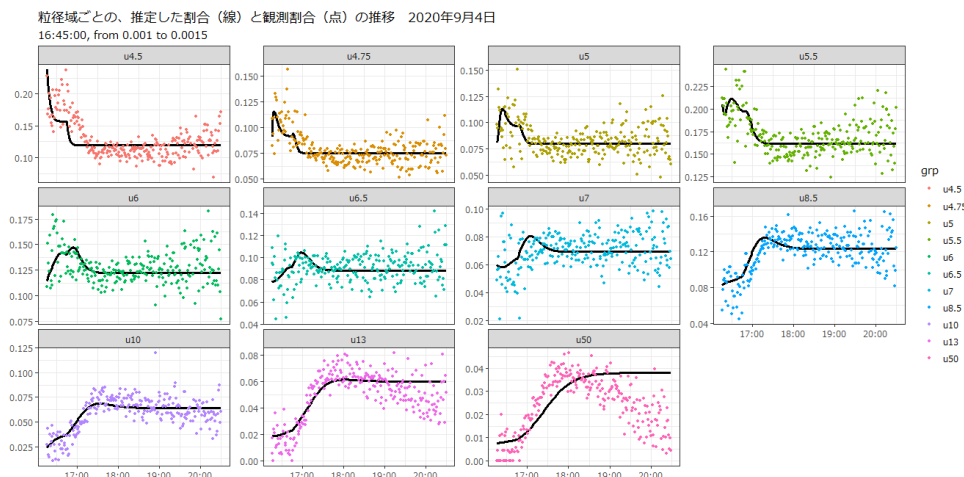


図 2.7. 秋山モデルによる各粒径域ごとの比率の再現

全体的には観測データを再現できており、濃度に依存した結晶成長のモデル化とパラメータ推定がうまくいっているように見える。しかし、1実験データに対するフィッティングであり、同実験条件での別データおよびモデルに再現性があるかを検証する必要がある。

## 2.4.7 先行研究の課題

先行研究の課題として次の 7 つの事項が挙げられている。

### 1. モデルの検証

秋山モデルの検証は 1 実験データに対して行なったのみであり、同実験条件での実験データを取得し、データの再現性を確認する必要がある。

### 2. 適切な粒径域の分け方

粒径域の区切は粒度分布の 10%ごとの分位点の粒径を参考に行っている。しかし、晶析理論あるいは観測されるデータから、より適切な粒径域の分け方が見つかるかもしれない。

### 3. 輝度低下が起きない実験装置の開発

図 2.2 から、計測時間とともに画像の平均輝度が低下していることが分かる。これは、光学セルの表面に結晶がこびりつくことが原因とみられている。また、観測個数が画像の平均輝度に比例するように減少している。このことから、輝度低下により結晶検出のロジックに影響があり、結晶を観測できなくなっている可能性がある。この問題に対し、光学セルに結晶がこびりつき

にくい実験装置の開発をすることが求められる。

#### 4. ミカエリス・メンテン式のパラメータ推定

先行研究では、2 つの溶液濃度のみからミカエリス・メンテン式のパラメータを推定している。しかし、ミカエリス・メンテン式は非線形な関数であるため、より確かなパラメータ推定をおこなうためには、より多様な溶液濃度のデータを計測する必要がある。

#### 5. 状態モデルの過程誤差の組み入れ

秋山モデルでは、粒径域の割合の初期値と溶液濃度をモデルに与えると、その後の粒径域の割合がすべて決定論的に定まる。過程誤差をモデルに組み入れることにより、濃度による結晶成長とそれ以外の要因による結晶成長を表現でき、より良いモデルの構築ができると考えられる。

#### 6. 初期値の推定

秋山モデルでは、粒径域の割合の初期値と溶液濃度が与えられると未来の状態すべてが求まるため、初期値への依存性が非常に強い。しかし、予測・再現したい観測データには観測誤差が含まれており、その値は初期値として用いることができない。観測誤差があることを踏まえ、初期値を推定する方法を模索する必要がある。

#### 7. 晶析メカニズムの解明

秋山モデルでは、結晶の凝集現象を核成長とひとくくりにした単純なモデルとして表現している。しかし、晶析メカニズムには、核成長以外にも核化現象というものがある。このような晶析メカニズムをモデルに組み入れることによって、晶析現象の解明につながるかもしれない。

## 第3章 本研究における実験条件と実験結果

本章では、先行研究 [1]を踏まえ、実験データ取得の際の共通点・改善点を含めて説明する。

### 3.1 実験装置

今回使用する連続晶析の実験装置の構成を図 3.1 に示す。

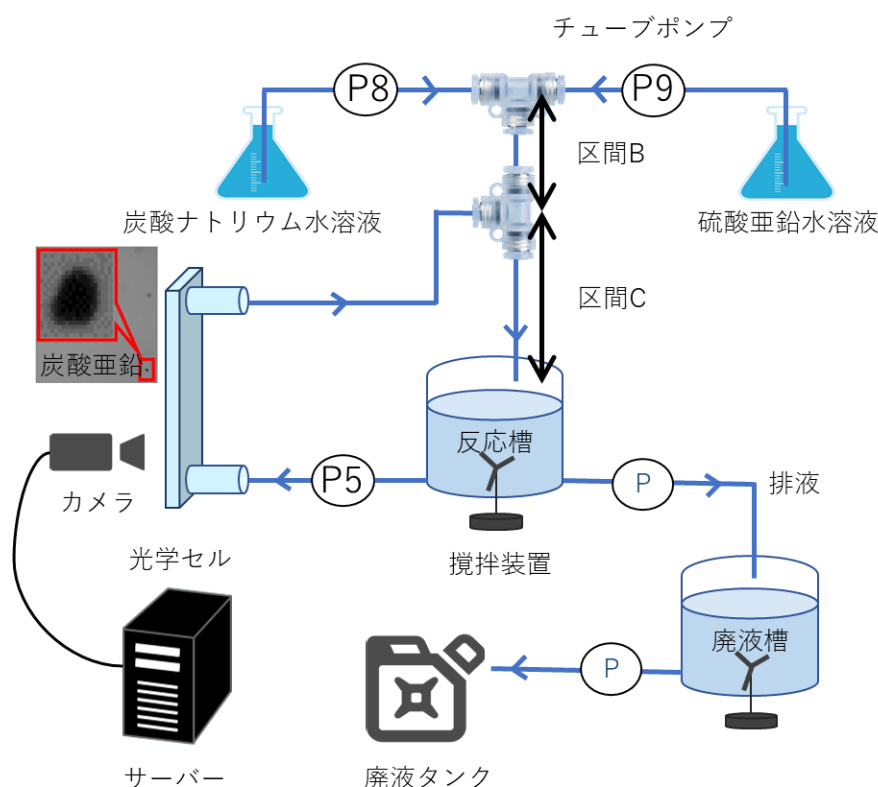


図 3.1. 実験装置の構成の全体像

本実験装置において使用する溶液は先行研究 [1]と同様である。溶液をペットボトルに用意し、チューブポンプ (P8、P9) を使用して反応槽へと連続で供給する。また、反応槽の溶液が一定の量となるように、廃液槽を通じて廃液タンクへと適宜排液される。画像の撮像の方法も先行研究 [1]と共通であり、反応槽で析出した炭酸亜鉛の結晶は、チューブポンプ (P5) によって溶液とともに汲み上げられ、光学セルへと流れる。光学セル内を流れる炭酸亜鉛の結晶をカメラで毎秒 8 枚間隔で撮像し、撮像された画像を画像処理サーバーで処理する。また、光量確保のため、撮像の際はセルの後方に設置されている LED ライトが撮像にあわせて点滅している。

先行研究の実験装置 (図 2.3) との相違点は、溶液の会合地点の変更、および光学セルを通っ



た溶液の合流地点の変更である。先行研究の課題として、画像輝度の低下による結晶観測個数の減少があった。これは、光学セルに炭酸亜鉛の結晶がこびりつくことが原因である。結晶がこびりつく理由として、未反応の炭酸イオンと亜鉛イオンが光学セル内部の側面で反応し、結晶として析出することが考えられる。そこで、実験装置の改造案として、未反応溶液が光学セルへ流れるのを防ぐために反応槽に供給する前に T 字接続ユニットで溶液を合流させる場(区間 B)を設けた。区間 B は、未反応溶液から結晶が析出する核生成の場となる。この変更で未反応溶液が減ることにより反応槽内の結晶成長も起こりにくくなるため、区間 B を通った未反応溶液が光学セルを通った反応済み溶液と十分に混合される場(区間 C)をさらに設けた。これにより、光学セル経由で運ばれてきた結晶が成長する場が与えられるため、結晶成長の時系列的な変化が観測されるようになることが期待される。

なお本研究では、予備実験に基づき、安定的に結晶成長の時系列変化を観測できる条件として、区間 B、区間 C の長さを 10.1 cm、160cm とした。これらの区間の長さは、未反応溶液濃度に影響を与える運転条件となるが、本研究では固定値として実験条件に含めない。

## 3.2 粒径の計測方法

粒径の計測方法は先行研究 [1]と概ね同様であり 50  $\mu\text{m}$ 以上の結晶(経験から定めた値)は除外している。先行研究 [1]で用いられている、住友金属鉱山が開発した画像処理のロジックで検出した結晶の画像を確認すると、図 3.2 に示すように検出ロジックにいくつかの問題があることが確認された。

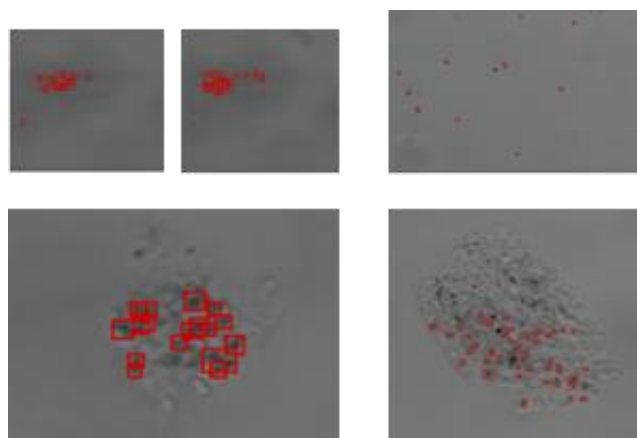


図 3.2. 検出ロジックに問題がある画像の例

図 3.2 において、左上の画像 2 枚は光学セルの汚れを検出してしまっている例である。2 枚の画像は同位置の異なる時間における画像であり、共通の位置(画像の色が少し濃い部分)に汚れがある。図の右上の画像は、ごみを検出している例である。左下の画像は、検出枠(画像の赤枠)が



重なっている例である。右下の画像は、1つの大きな結晶を複数の小さい結晶と誤認識している例である。これらの誤認識により、正確に結晶の数・粒径を観測できていない可能性がある。

本研究では、これらの問題のうち、検出枠が重なっている問題に対処するため、検出枠が重なっている結晶は1つの大きな結晶とみなす処理を加えた。重なっていた結晶の面積の合計を 1 つの結晶の面積とし、球体とみなした場合の断面の円の面積と仮定することで、その球体の直径を粒径として算出している。

### 3.3 実験条件

装置の運転条件には、溶液濃度、区間 B・区間 C の長さなど設定できる項目がある。本研究では、硫酸亜鉛水溶液濃度を増加させた場合の変化にのみ着目し、炭酸ナトリウム水溶液濃度含め、その他の運転条件は固定した。また、装置の運転プログラムは表 2.1 で説明したプログラムを使用した。本研究で設計した実験条件を表 3.1 にまとめた。

表 3.1. 本研究における実験条件

実験日	開始時間	供給開始 時間	濃度変更 時間	終了時間	変更前濃度 (mol/kg)	変更後濃度 (mol/kg)
2021-12-03	16:05:00	17:05:00	19:05:00	21:05:00	0.001	0.0015
2021-12-07	17:00:00	18:00:00	20:00:00	22:00:00	0.0015	0.002
2021-12-08	16:40:00	18:23:00	20:23:00	22:23:00	0.0005	0.001
2021-12-09	14:40:00	15:40:00	17:40:00	19:40:00	0.001	0.0015
2021-12-10	15:35:00	16:35:00	18:35:00	20:35:00	0.0015	0.002
2021-12-11	14:30:00	15:30:00	17:30:00	19:30:00	0.0005	0.001
* 炭酸ナトリウム水溶液濃度:0.0045 mol/kg、区間 B:10.1 cm、区間C:160 cm で固定。						

測定時間は 5 時間であり、測定開始時間から 1 時間は 0.0045 mol/kg 炭酸ナトリウム水溶液のみを流している。ただし、2021 年 12 月 8 日のみ、測定時間中に漏液があったため、硫酸亜鉛水溶液の供給開始時間が遅くなっている。硫酸亜鉛水溶液濃度に対して十分濃くすることで未反応溶液を適当量に減らすため、および実験条件の間での比較点を少なくするため、炭酸ナトリウム水溶液の濃度を 0.0045 mol/kg で固定した。供給開始時間は、変更前濃度の硫酸亜鉛水溶液を供給し始めた時間であり、その濃度で 2 時間計測した。濃度変更時間は、変更後濃度の硫酸亜鉛水溶液を供給し始めた時間であり、その濃度で 2 時間計測した。

変更前濃度と変更後濃度の条件は 3 種類あり、0.0005 mol/kg から 0.001 mol/kg へ増加させた場合、0.001 mol/kg から 0.0015 mol/kg へ増加させた場合、0.0015 mol/kg から 0.002 mol/kg へ増加させた場合である。これらの 3 条件を 2 回ずつ計測している。なお、再現性のあるデータを得

るために、計測前に実験装置の洗浄を行なった。具体的には、計測開始前に前回の測定時の溶液が残らないよう廃液し、クエン酸・純水の順で長時間洗浄した後、十分に装置内に炭酸ナトリウム水溶液が循環した時点で測定を開始した。

### 3.4 実験結果

前節で定めた実験条件に従って実験装置を動かし得られた実験結果を、図 3.3、図 3.4、図 3.5、図 3.6、図 3.7 に示す。なお、これらの図では硫酸亜鉛水溶液の供給開始時間以降の実験結果を可視化しており、画像における縦線は硫酸亜鉛水溶液の濃度変更時点を意味する。また、これらの実験結果では 3.2 節で説明した粒径計測の補正が入っている。

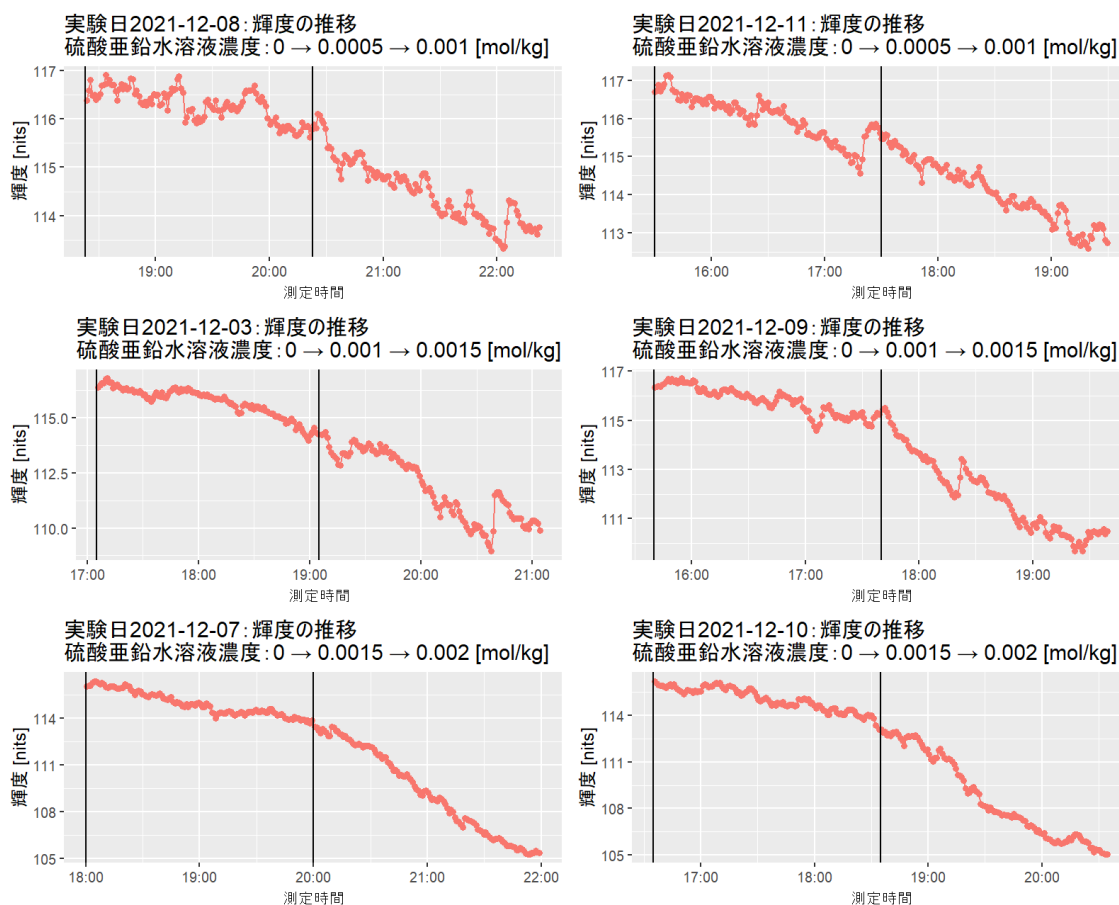


図 3.3. 各実験データにおける平均画像輝度の推移

図 3.3 は各実験データにおける平均画像輝度の推移を示した図である。先行研究の実験結果 (図 2.4) では、計測 5 時間での平均画像輝度は 80 nits を下回っていたのに対し、本研究での実験結果では(より硫酸亜鉛水溶液濃度の濃い実験条件であっても) 105 nits 以上を維持しており、すべての実験データで高い輝度値を維持していることが分かる。3.1 節で、光学セル内の未反応

溶液が反応し光学セルの壁面で核成長することで平均画像輝度が低下するという仮説を立てた。その仮説に基づき、光学セル内での未反応溶液量を減らす様に、実験装置の変更をした結果、平均画像輝度の低下が抑えられたことは、この仮説を支持している。

図 3.4、図 3.5、図 3.6 はそれぞれ、各実験データにおける D50、観測個数、表 2.2 に示す 11 の粒径域ごとの比率の推移を示した図である。

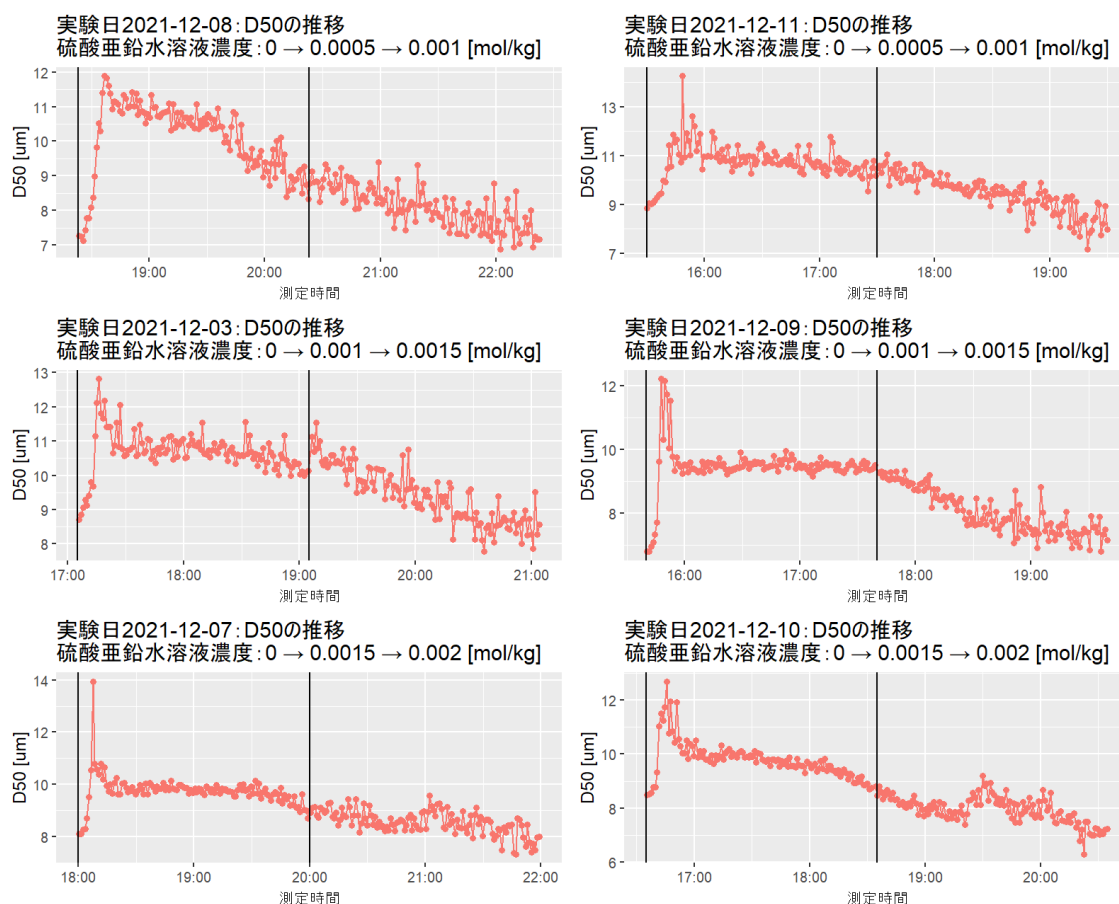


図 3.4. 各実験データにおける D50 の推移

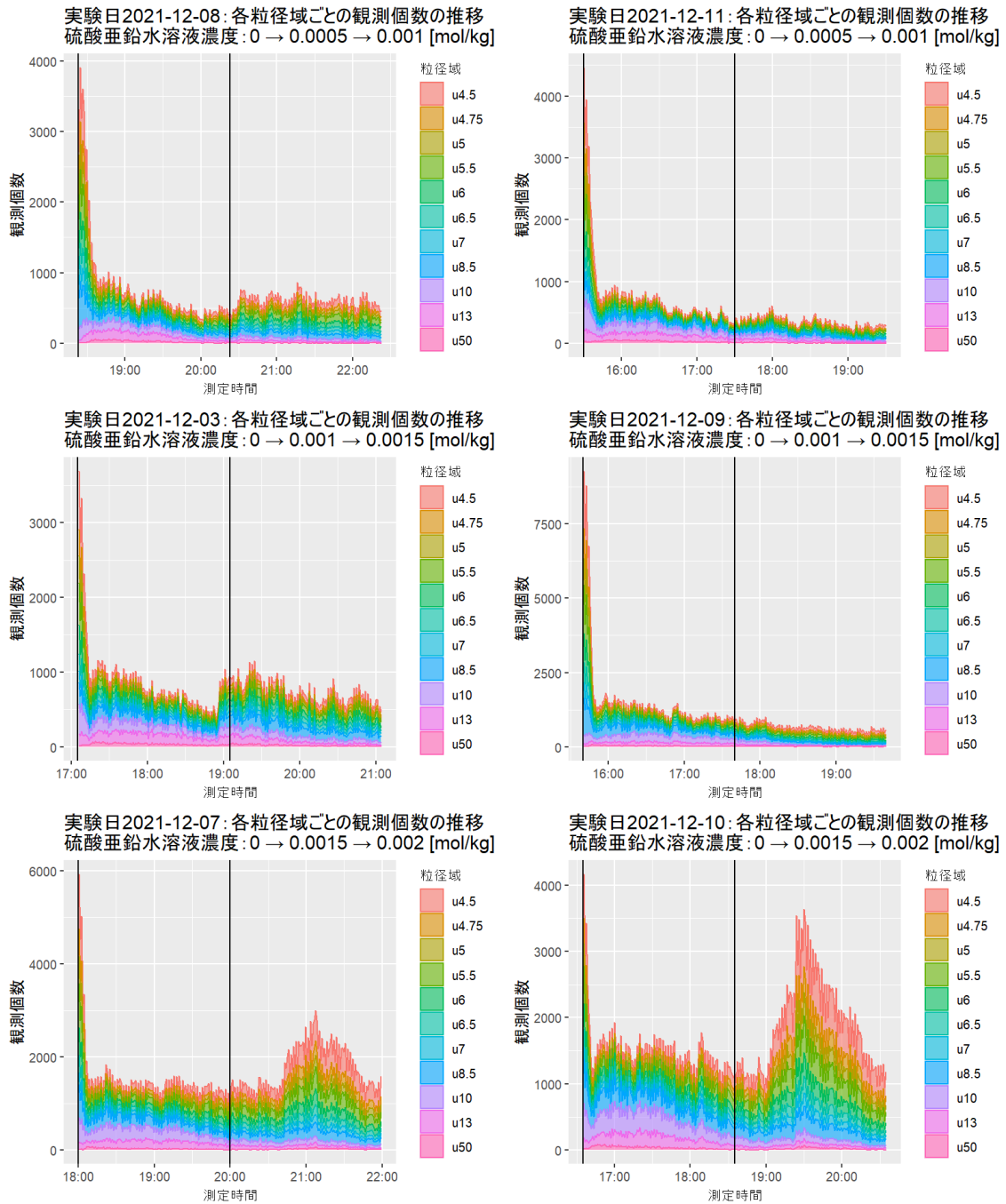


図 3.5. 各実験データにおける総観測個数の推移

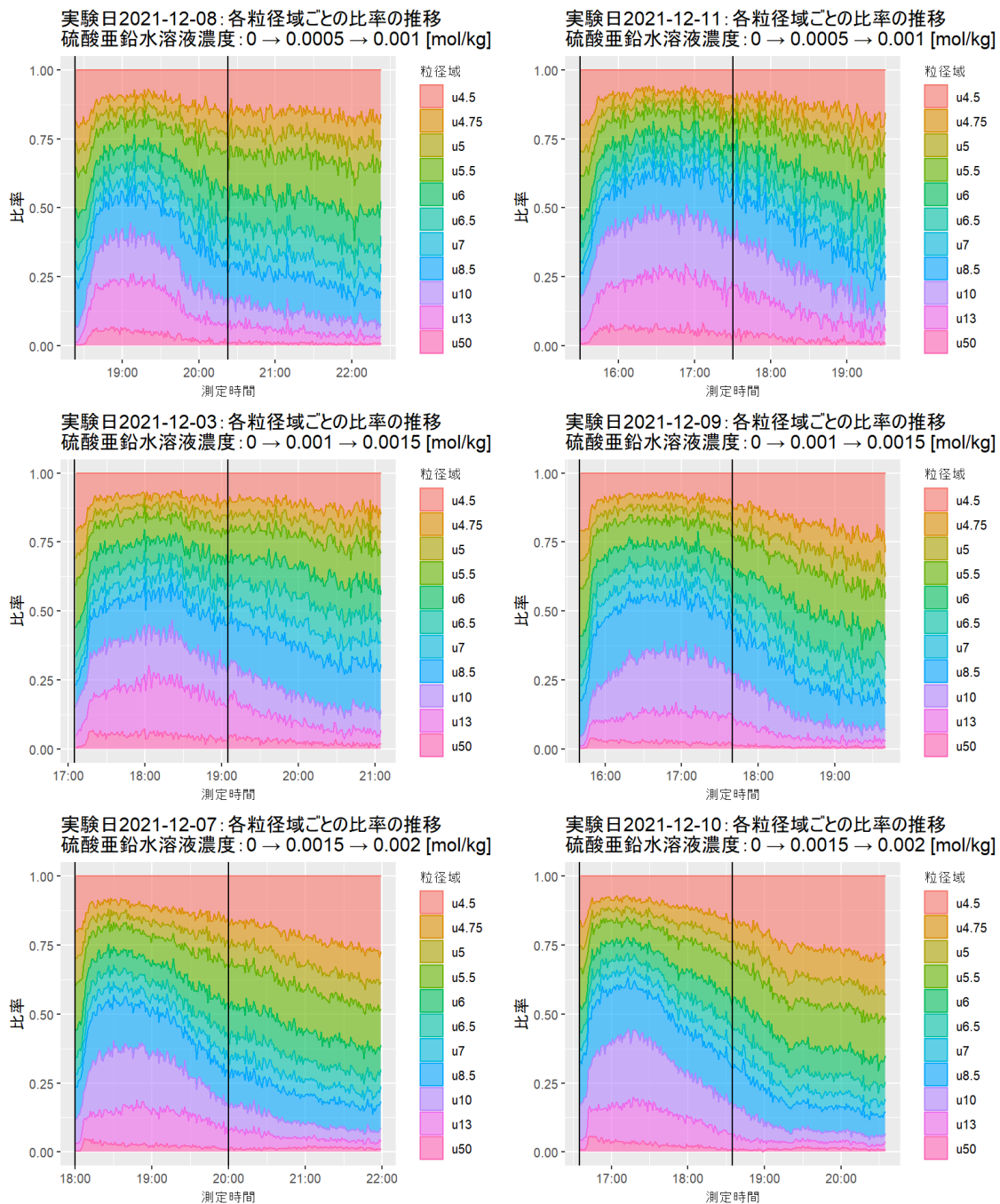


図 3.6. 各実験データにおける各粒径域ごとの比率の推移

供給開始時点では、観測個数が非常に多く、特に  $4.5 \mu\text{m}$  以下の観測の比率が高い。これは、3.2 節で述べた、ごみを多く検出していることが原因と考えられる。また、濃度増加によって D50 が低下し、小さい粒径域の比率が高くなっていることが分かる。すなわち、濃度の増加によって、核成長により大きい粒径域の結晶ができる以上に、核生成が促進されていることが考えられる。

図 3.7 は粒径域ごとの観測結晶数の推移を示した図である。硫酸亜鉛水溶液の濃度変更後に

着目すると、観測結晶数は一時的に増加しているが時間経過とともに減少していることがうかがえる。平均画像輝度は高い値を維持していることから、検出できないことが原因ではない。供給・廃液も一定速度で行われるため、未反応溶液が不足していることも考えにくい。

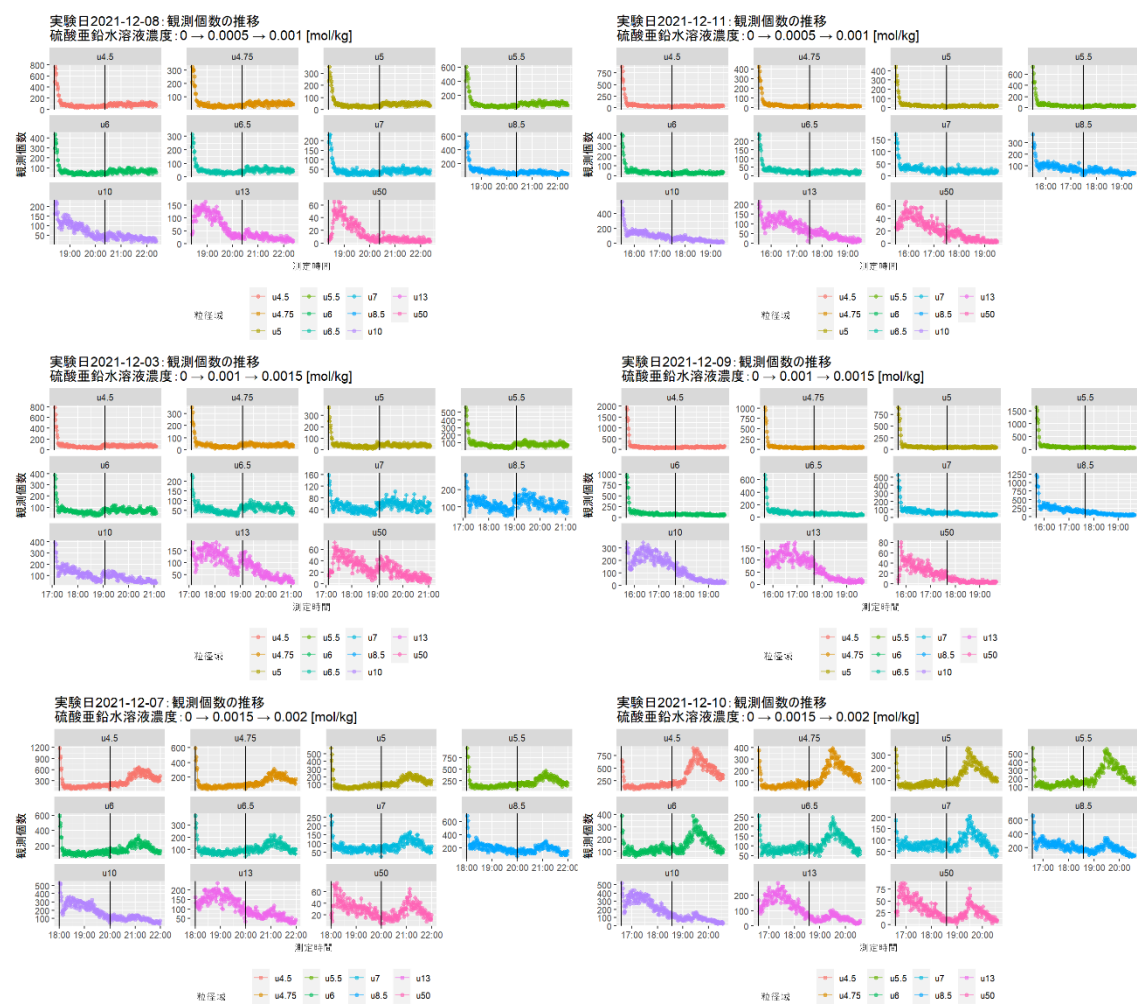


図 3.7. 各実験データにおける各粒径域ごとの総観測個数の推移

## 第4章 状態空間モデルによる分析

本章では、実験データから仮説を立て、その仮定に則った状態空間モデルを構築する。なお、本研究におけるMCMC法の計算は16,000回おこない、ウォームアップ期間を8,000、間引き数は4とする計算を初期値の異なる4本の連鎖について行ない、事後分布を求めた。すなわち結果として得られる事後分布からの標本の大きさは8,000である。なお、サンプリング結果が再現できるように乱数のシードを1とした。また、モデルの各パラメータには上限値と下限値を設定し、事前分布には無情報事前分布として一様分布を使用した。

### 4.1 秋山モデルの再現結果と考察

はじめに、秋山モデルを本研究の実験データに適用させた場合のパラメータ $k_1$ 、 $k_2$ 、 $q$ の事後分布を求めた。MCMCの収束診断結果を図4.1に、推測されたパラメータの結果を図4.2に示す。なおMCMC法の計算にあたり、パラメータに制約として、 $k_1$ の下限を0 mol/kg、上限を1 mol/kg、 $k_2$ の下限を0、上限を1、 $q$ の下限を0、上限を0.4とした。 $q$ の上限を0.4としたのは、単位時間あたりに、反応槽にある結晶の半分がなくなることはないと考えられるからである。

図4.1は上から、トレースプロット、各パラメータの自己相関、各パラメータの $\hat{R}$ 値を示している。また、 $k_1$ と $k_2$ のかっこ内の数字1から11は、それぞれ粒径域u4.5からu50に対応している。トレースプロットはすべてのパラメータについて安定しており、自己相関もラグが大きくなるにつれ、0に近づき、 $\hat{R}$ もすべて1.1未満であるため、事後分布は収束していると判断した。なお、図4.1は2021年12月3日の結果であり、別の実験日の結果は付録の図6.1～図6.5に記した。

図4.2から、実験日によって推定された $k_{1,i}$ 、 $k_{2,i}$ 、 $q$ の事後分布が大きく異なることが分かる。秋山モデルでは、 $k_{1,i}$ 、 $k_{2,i}$ 、 $q$ は溶液固有のパラメータであり、硫酸亜鉛水溶液の濃度に依存しないと仮定している。よって本結果は、ミカエリス・メンテン式が連続晶析における粒径分布の時系列的な遷移過程を表現するには不十分であることを示唆している。その一方で、粒径が6  $\mu\text{m}$ 以下の結晶に対しては実験日による $k_{1,i}$ 、 $k_{2,i}$ の差が小さい。このことから秋山モデルは、小さい粒径域では結晶の核成長を表現するモデルとしては妥当であると考えられる。一方で、秋山モデルは、輝度低下に伴う観測結晶数の減少を直接モデル化せず、粒径域ごとの構成比率の変化をモデル化している。しかし、濃度など実験条件を変えた場合には、構成比率だけではなく全体の観測結晶数も変わると考えられる。秋山モデルではそのような観測結晶数の変化は捉えられない。



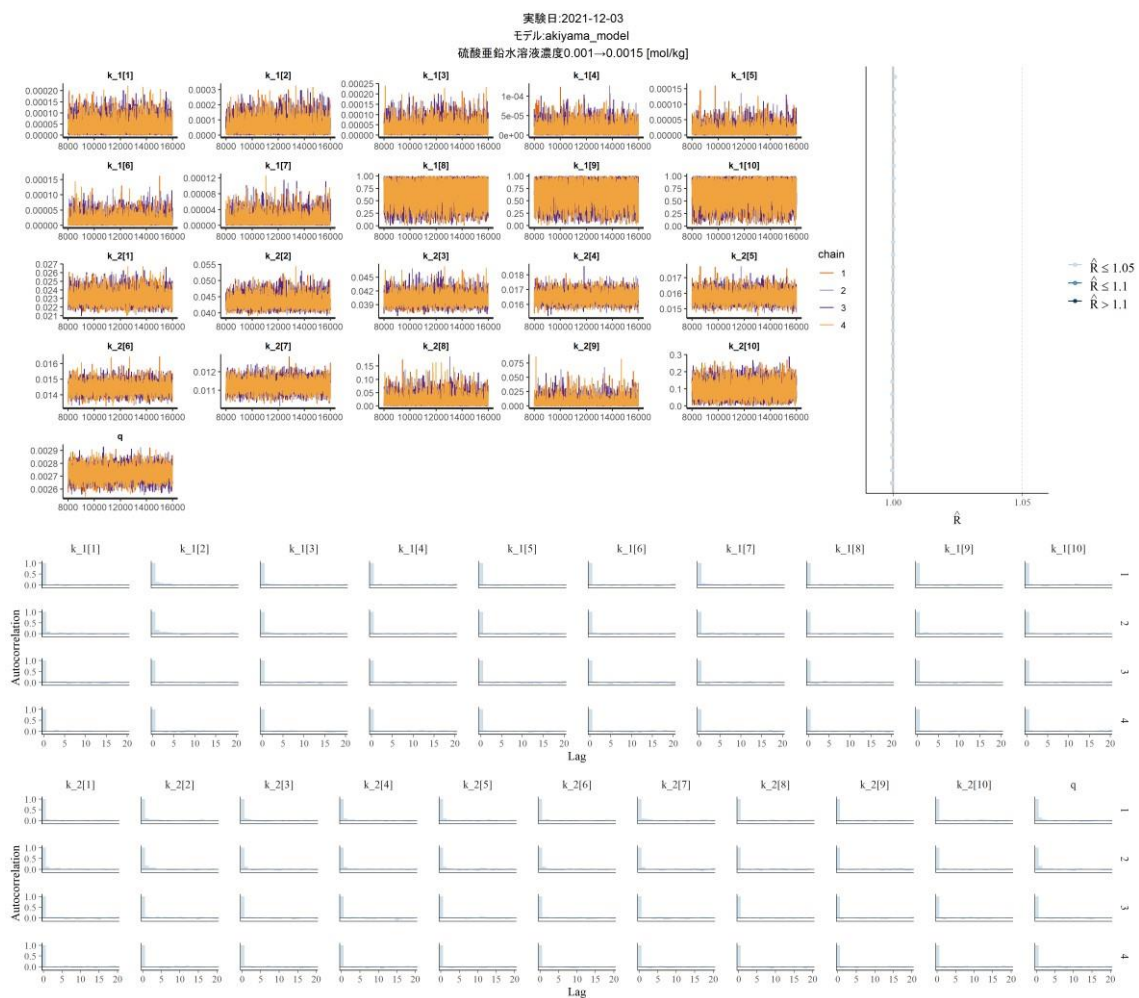


図 4.1. 秋山モデルにおける MCMC の収束診断(実験日 2021 年 12 月 3 日)



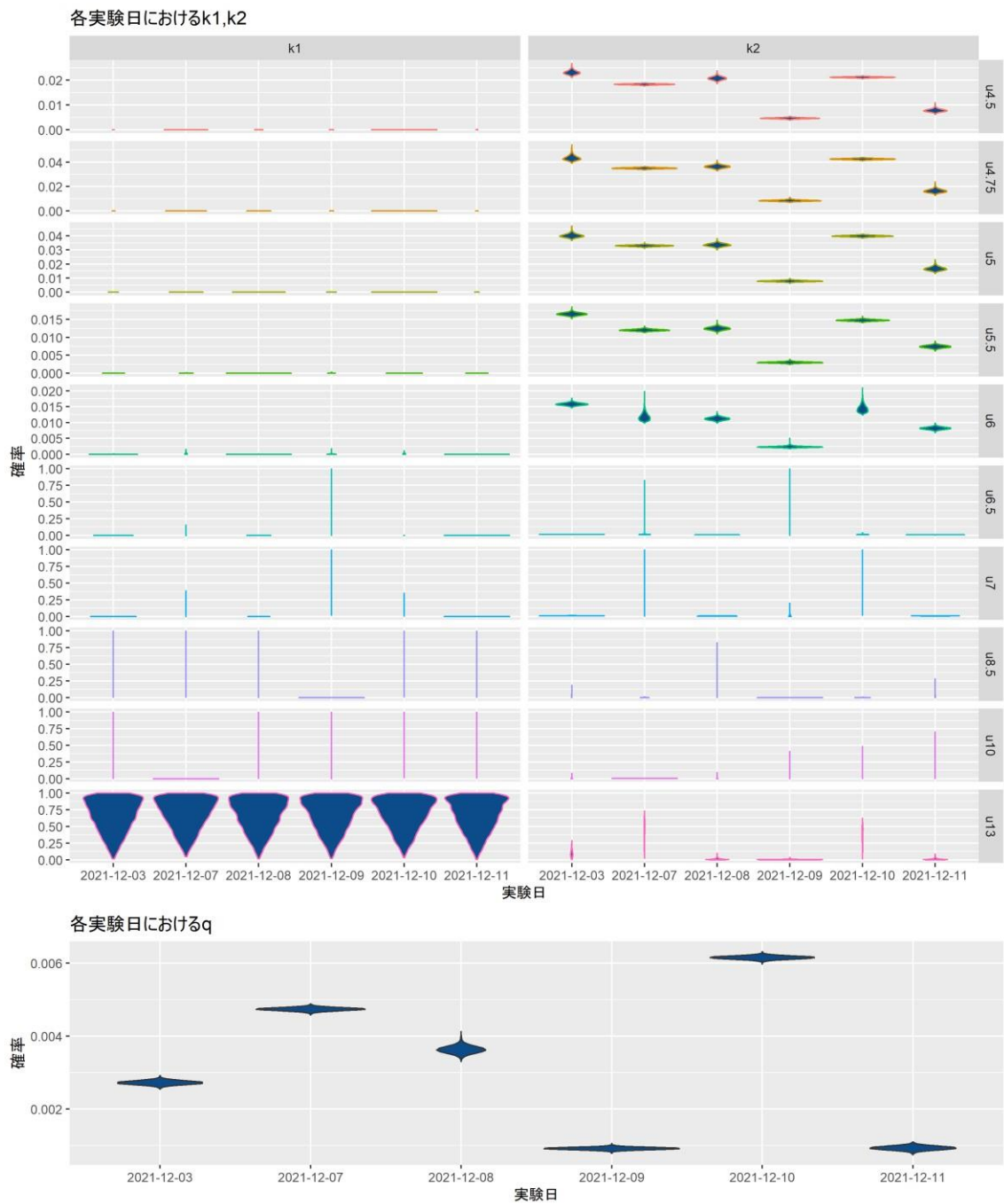


図 4.2. 各実験日における秋山モデルのパラメータの推測結果

## 4.2 ポアソンモデルの構築

本研究では、実験装置の変更により、輝度値の減少による観測結晶数の減少がないと想定されるため、結晶の構成比率ではなく観測結晶数を直接モデルに組み込むことが可能になった。その一方で、本研究では、濃度ごとに結晶成長割合などのパラメータがどのように変化するかを確認

することを主眼とし、濃度の結晶成長への濃度依存性はモデルに組み込まなかった。

実験結果を踏まえ、「濃度の増加によって、核成長が促進される。ただし、この程度は粒径域によって異なる。」という仮説を立てた。その仮説に基づき、「粒径域ごとに、結晶成長割合が異なる状態空間モデル」を構築した。本研究で提案する4モデルを表4.1にまとめる。

表 4.1. 本研究で提案したモデル

モデル	廃液槽に流れる確率 $q$ の有無	通減係数 $\gamma_t$ の有無
ポアソンモデル	あり	なし
ポアソンモデル(単調現象)	あり	あり
ポアソンモデル( $q$ なし)	なし	なし
ポアソンモデル(単調減少・ $q$ なし)	なし	あり

まず、ポアソンモデルについて説明する。状態モデルを式(4.1)、式(4.2)、観測モデルを式(4.3)で表す。

$$\text{状態モデル } \lambda_{t+1} = A'(c_t)\lambda_t \quad (4.1)$$

$$\begin{pmatrix} \lambda_{t+1,1} \\ \lambda_{t+1,2} \\ \lambda_{t+1,3} \\ \vdots \\ \lambda_{t+1,11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-p_{t,1}-q & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ p_{t,1} & 1-p_{t,2}-q & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & p_{t,2} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & 1-p_{t,10}-q & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & p_{t,10} & 1-p_{t,11}-q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_{t,1} \\ \lambda_{t,2} \\ \lambda_{t,3} \\ \vdots \\ \lambda_{t,11} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} p_0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

$$\text{観測モデル } y_t \sim P(\lambda_t) \quad (4.3)$$

$\lambda_t = (\lambda_{t,1}, \dots, \lambda_{t,11})^t$ :  $\lambda_{t,i}$ は $t$ 時点における粒径域 $i$ に分類される結晶数の期待値

$A'(c)$ : 溶液濃度 $c$ に依存する遷移行列

$y_t = (y_{t,1}, \dots, y_{t,11})^t$ :  $y_{t,i}$ は $t$ 時点における粒径域 $i$ の観測結晶数

$P$ : ポアソン分布

$p_0$ : 単位時間当たりに核生成される結晶の個数

$p_{t,i}$ :  $t$ 時点における粒径域 $i$ の結晶成長割合

$q$ : 廃液槽に流れる確率

状態モデルは、 $t+1$ 時点における粒径域毎の観測結晶数 $\lambda_{t+1}$ が、 $\lambda_t$ と、結晶成長割合 $p_{t,i}$ および廃液槽に流れる確率 $q$ によって表現される遷移確率行列 $A'(c)$ との積に対し、第1成分に $p_0$ を加えることによって決まるというモデルである。観測モデルは、状態モデルに従う $\lambda_t$ を期待値としたポアソン分布により、粒径域毎の観測結晶数 $y_t$ が観測されるというモデルである。

遷移行列 $A'(c)$ は式(4.2)の行列部分であり、図4.3に示した結晶成長の遷移過程を表す。 $t$ 時点における粒径域 $i$ の結晶数 $\lambda_{t,i}$ から、結晶成長割合 $p_{t,i}$ だけ1つ大きい粒径域 $i+1$ へと移動(成長)

する。さらに、反応槽の排液による影響を考慮し、放流率 $q$ の確率で粒径域 $i$ の結晶数が減少する。また、結晶の核生成を表現するために、単位時間当たり核生成される結晶の個数 $p_0$ を $\lambda_{t,1}$  (粒径域 u4.5 の結晶数の期待値)に加えている。

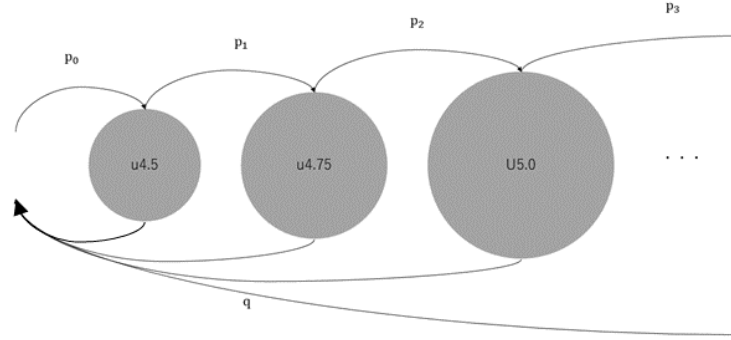


図 4.3. 結晶成長のイメージ図

次にポアソンモデル(単調減少)について説明する。3.4 で時間経過とともに、観測結晶数が減少する要因が存在することを述べた。よって、ポアソンモデルに「結晶の総観測個数が時間経過とともに減少する」という仮定を加えるために観測モデルを以下のように変更する：

$$\text{観測モデル } y_t \sim P(\gamma_t \lambda_t) \quad (4.4)$$

$$\gamma_t = \exp(-\rho t) \quad (4.5)$$

$y_t = (y_{t,1}, \dots, y_{t,11})^t$ :  $y_{t,i}$  は  $t$  時点における粒径域  $i$  の観測結晶数

$P$ : ポアソン分布

$\gamma_t$ :  $t$  時点における逓減係数

$\rho$ : 逓減係数のパラメータ

観測モデルは $\lambda_t$ に逓減係数 $\gamma_t$ を乗算したものを期待値とするポアソン分布により、 $y_t$ が観測されるというモデルである。 $\gamma_t$ は単位時間ごとに指数関数的に単調減少する関数である。その減少速度をパラメータ $\rho$ で表した。

最後に、上記の 2 つのモデルを簡略化するため、廃液槽に流れる確率 $q$ を除いたモデルをポアソンモデル( $q$  なし)、ポアソンモデル(単調減少・ $q$  なし)と呼ぶこととする。これらのモデルでは、状態モデルにおける遷移行列 $A'(c)$ は式(4.6)の行列部分で表される。

$$\begin{pmatrix} \lambda_{t+1,1} \\ \lambda_{t+1,2} \\ \lambda_{t+1,3} \\ \vdots \\ \vdots \\ \lambda_{t+1,11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1-p_{t,1} & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ p_{t,1} & 1-p_{t,2} & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & p_{t,2} & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & 1-p_{t,10} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & p_{t,10} & 1-p_{t,11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_{t,1} \\ \lambda_{t,2} \\ \lambda_{t,3} \\ \vdots \\ \vdots \\ \lambda_{t,11} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} p_0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

## 第5章 分析結果と考察

本章では、4 章で述べた 4 通りのモデルを実験データに適用し、その結果を考察する。

### 5.1 MCMC 法による計算結果の収束診断

はじめに、各モデルの MCMC の収束診断を図 5.1、図 5.2、図 5.3、図 5.4 に示す。なお、これらの図は 2021 年 12 月 3 日の結果であり、別の実験日の結果は付録の図 6.6～図 6.25 に記した。また、硫酸亜鉛水溶液の各濃度におけるパラメータ $p_i$ 、 $p_0$ 、 $q$ 、 $\rho$ の値を推測するために、観測が安定したと思われる実験データを使用した。具体的には、硫酸亜鉛水溶液の供給開始後 1 時間以降の実験データ、および硫酸亜鉛水溶液の濃度変更後 1 時間以降の実験データを使用した。なお MCMC 法の計算にあたり、 $p_i$ 、 $q$ の下限を 0、上限を 1、 $p_0$ の下限を 0 個、 $\rho$ の下限を 0、上限を 0.01とした。 $\rho$ の上限 0.01 という数値は 2 時間で観測結晶数の期待値が半減する程度の値である。

硫酸亜鉛水溶液濃度が 0.0015 mol/kg である時のポアソンモデルを除き、トレースプロットはすべてのパラメータについて安定しており、自己相関もラグが大きくなるにつれ、0 に近づき、 $\hat{R}$ もすべて 1.1 未満であるため、事後分布は収束していると判断した。



図 5.1. ポアソンモデルの収束診断(実験日 2021 年 12 月 3 日)



図 5.2. ポアソンモデル(単調減少)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 3 日)





図 5.3. ポアソンモデル( $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 3 日)

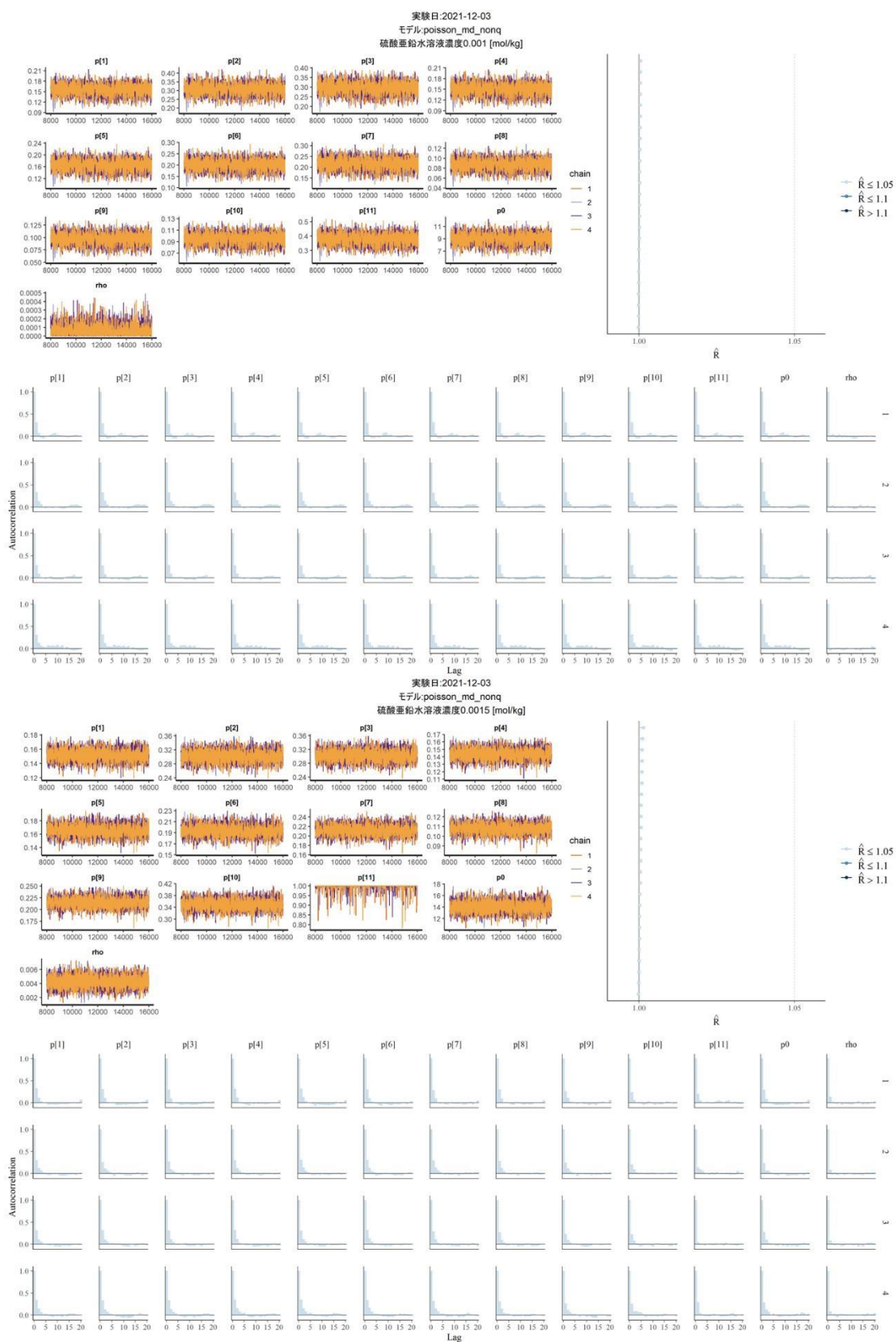


図 5.4. ポアソンモデル(単調減少・ $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 3 日)



## 5.2 各モデルのパラメータ推定

各モデルを本研究の実験データに適用させた場合のパラメータ $p_i$ 、 $p_0$ 、 $q$ 、 $\rho$ の事後分布を、図 5.5、図 5.6、図 5.7、図 5.8 に示す。事後分布の分散が大きく、うまく収束できていない場合がみられる。 $p_1$ から $p_8$ は、0.0015 kg/mol までは濃度増加とともに大きくなるが、0.002 kg/mol では途端に小さくなっている。すなわち、粒径が 8.5  $\mu\text{m}$ 以下の結晶は、濃度が大きくなりすぎると結晶成長しにくくなるといえる。一方で、 $p_9$ から $p_{11}$ は濃度増加に対して単調に大きくなっている。粒径の小さい結晶と大きい結晶で異なる傾向の結果が得られたことについて考えられる理由として、モデルが凝集と結晶をひとくくりにして表現していることがある。濃度が 0.0015 kg/mol 以上になると粒径が 8.5  $\mu\text{m}$ 以下の結晶は、結晶成長よりも凝集が起きやすくなり、粒径域を飛び越えて大きくなる可能性がある。しかし、モデルでは1つ上の粒径域にしか結晶は大きくならないと仮定しており、このような遷移を説明できないため、見かけ上、本モデルのパラメータの値が小さくなったと考えられる。また、核化を表現するパラメータである $p_0$ 、時間経過による観測結晶数の減少を表現したパラメータ $\rho$ はばらつきが大きく、濃度による関係性は見いだせなかった。

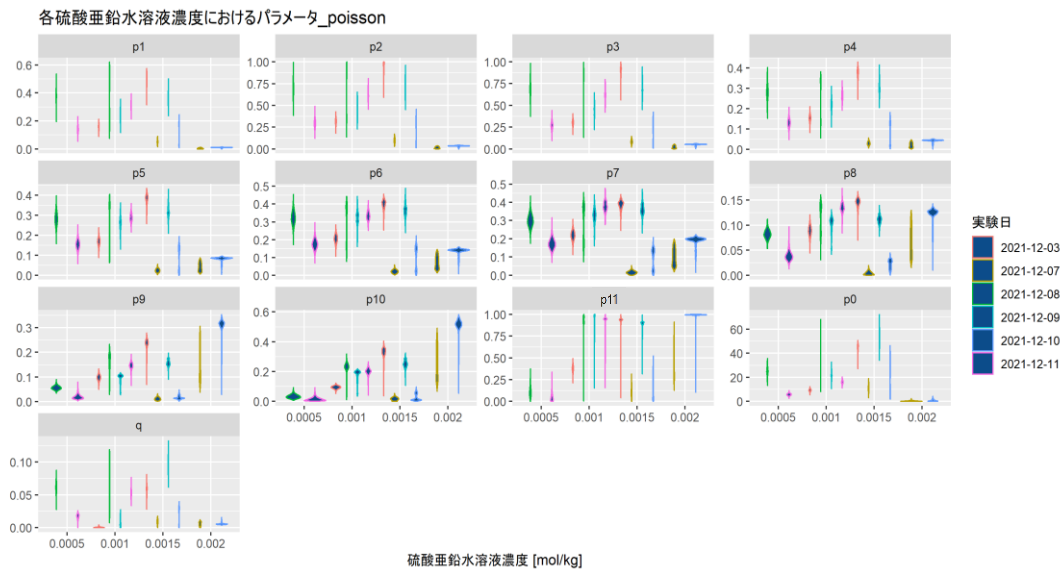


図 5.5. ポアソンモデルで推測されたパラメータ

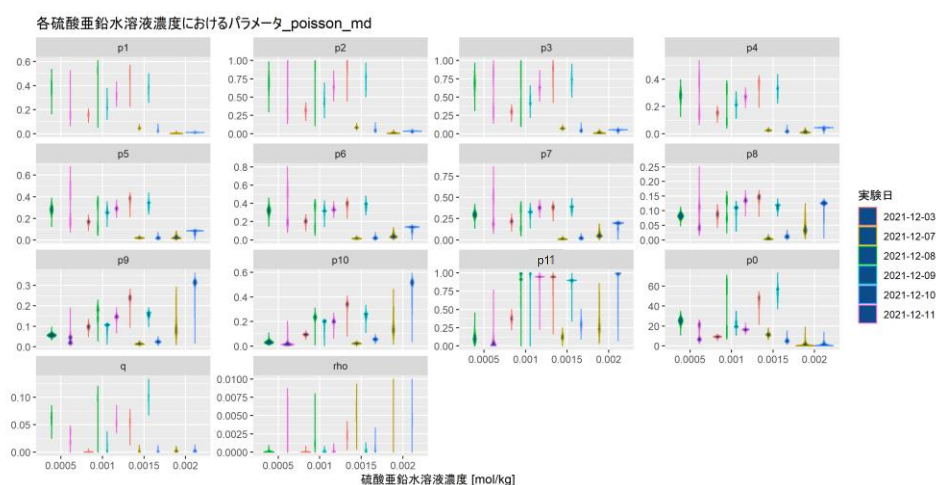


図 5.6. ポアソンモデル(単調減少)で推測されたパラメータ

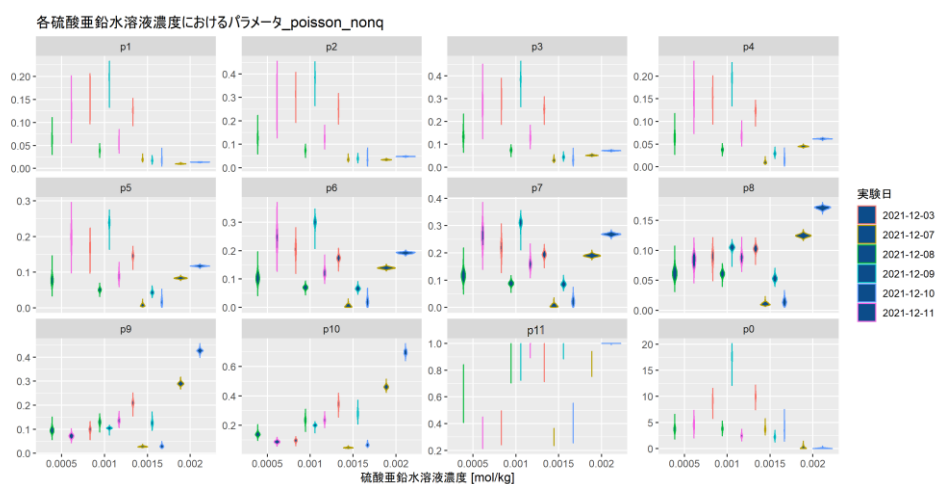


図 5.7. ポアソンモデル(q なし)で推測されたパラメータ

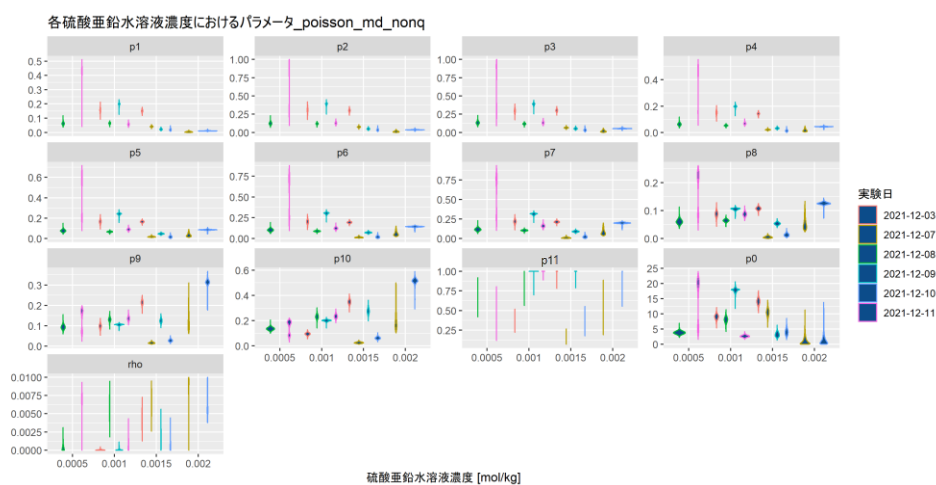


図 5.8. ポアソンモデル(単調減少・q なし)で推測されたパラメータ

## 5.3 実験データとモデルによる再現

実験データに対し、モデルごとに推定した粒径域ごとの観測結晶数の期待値の 95%ベイズ信用区間を図 5.9、図 5.10、図 5.11 図 5.12 に示す。硫酸亜鉛水溶液濃度を 0.0015 kg/mol から 0.002 kg/mol に増加させた場合の2つの実験データについて、一方の実験データで推測したパラメータを用いてもう一方の実験に対する推測を行なっている。なお、実験データの再現時は観測値  $y_1$  を粒径域ごとの観測結晶数の期待値の初期値としている。また、別の実験条件での同様の結果は図 6.26 から図 6.33 に示す。モデルの精度は対数尤度によって評価しており、その値が最も高いモデルの精度が高いことを意味する。すべての実験データにおける対数尤度を比較した結果、ポアソンモデルが最も精度が高いモデルであると結論した。

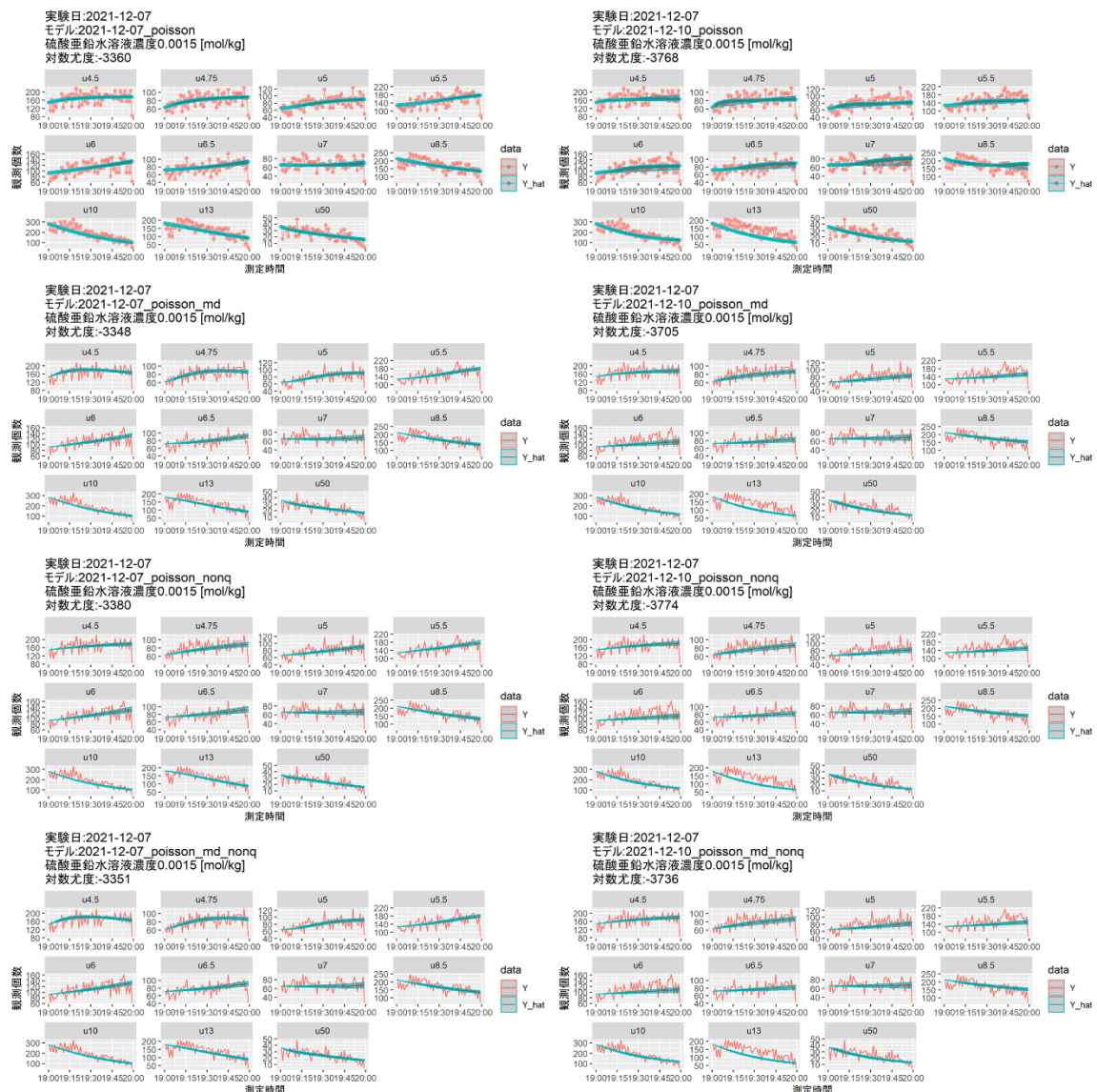


図 5.9. 2021 年 12 月 7 日の実験データにおける各モデルの比較 (濃度: 0.0015 mol/kg)

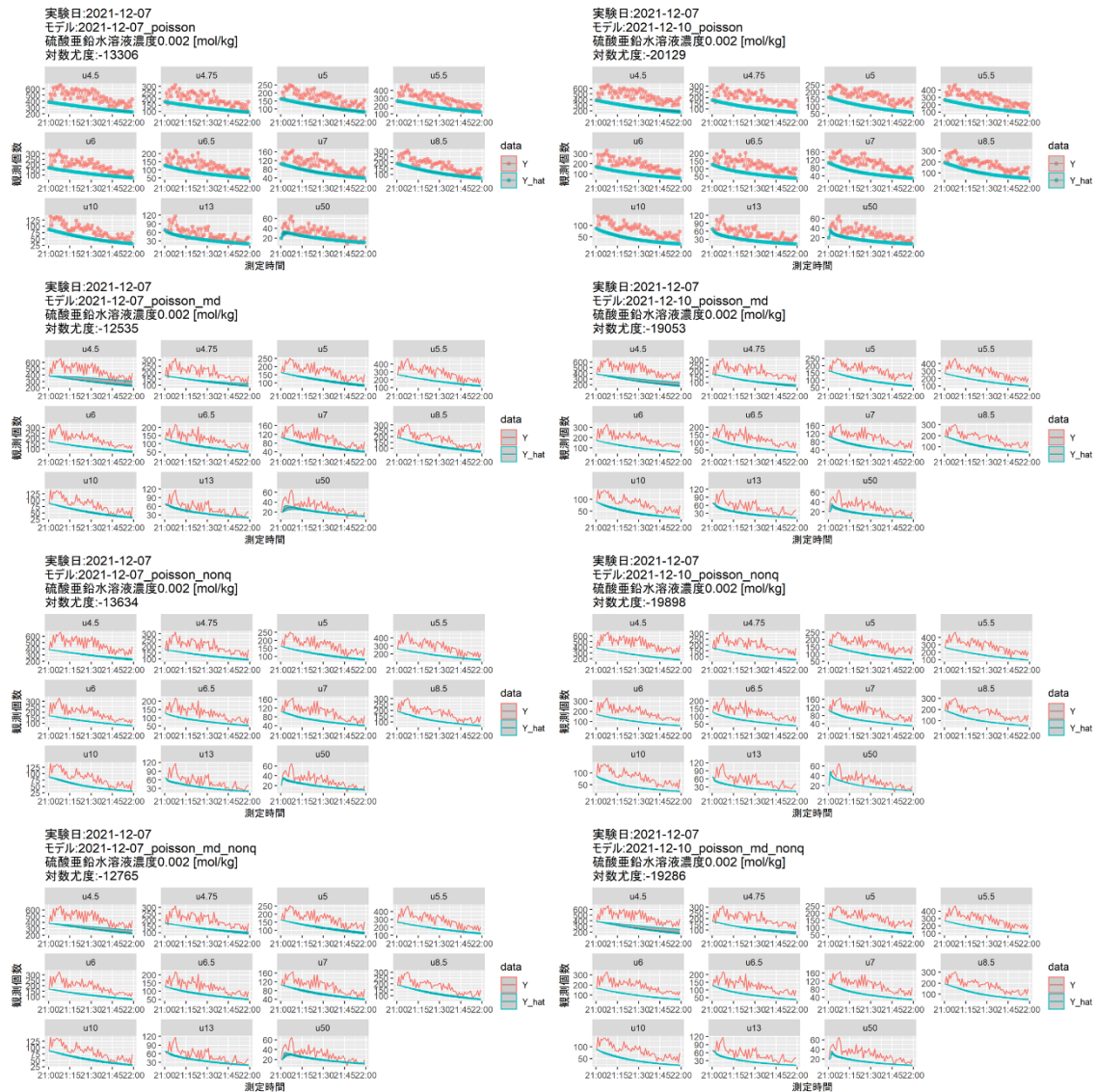


図 5.10. 2021 年 12 月 7 日の実験データにおける各モデルの比較 (濃度:0.002 mol/kg)





図 5.11. 2021 年 12 月 10 日の実験データにおける各モデルの比較 (濃度:0.0015 mol/kg)



図 5.12. 2021 年 12 月 10 日の実験データにおける各モデルの比較(濃度:0.002 mol/kg)

最後に、ポアソンモデルを用いて、硫酸亜鉛水溶液の濃度変化前後を合わせた、粒径域ごとの観測結晶数の期待値の 95%ベイズ信用区間を推定した。その結果を図 5.13、図 6.34、図 6.35 に示す。なお、硫酸亜鉛水溶液の供給開始 30 分は、観測個数が急激に減少する傾向が全体的に見られたため、除外した。また、パラメータはそれぞれの濃度で推定した値を使用しており、実験データの再現時は観測値 $y_1$ を、粒径域ごとの観測結晶数の期待値の初期値としている。

図 5.13 のデータでは、互いのデータにモデルで推測した時の対数尤度の差が小さい。つまり、実験データをある程度再現できており、再現性のある実験データの取得ができていることが確認できた。一方で、図 6.34、図 6.35 での実験条件では、再現性のある実験結果は得られなかった。この理由として、濃度が小さいほど総観測個数が小さいことから、実験誤差の影響を大きく受けたことが考えられる。

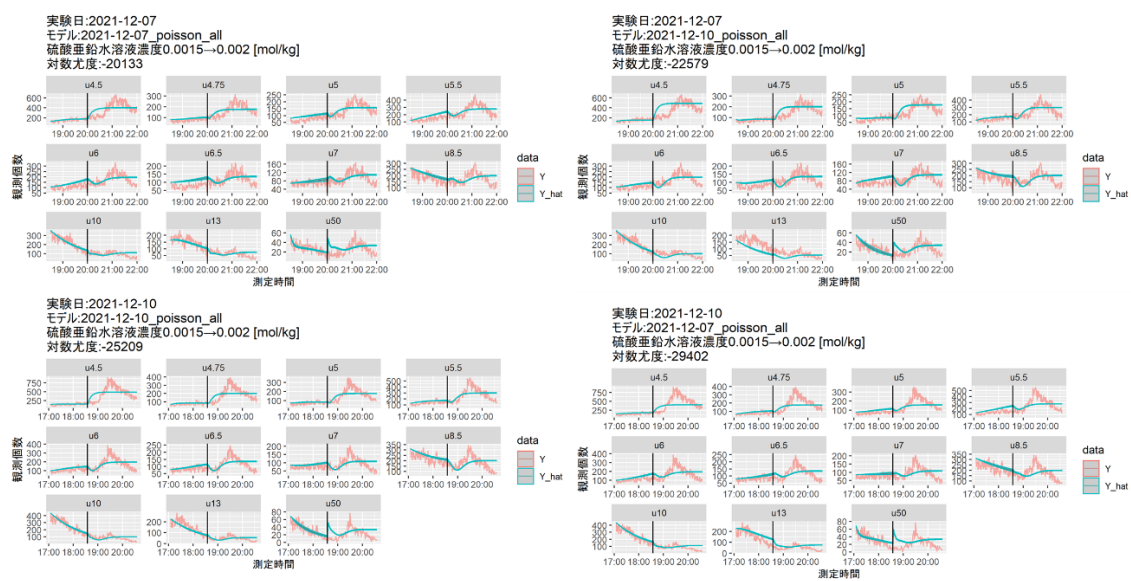


図 5.13. ポアソンモデルによるデータの再現 (硫酸亜鉛水溶液濃度:0.0015→0.002 kg/mol)

## 第6章 今後の課題と結論

### 6.1 今後の課題

#### 1 結晶検出ロジックの改善

3.2 節で述べたように、撮像した画像から結晶を検出するロジックに不備があることが確認できる。これにより、実際とは異なる観測個数・粒径が得られた可能性がある。解決すべき課題は、ごみ・汚れを検出しないこと、大きい結晶を検出することである。汚れを検出しないことについては、背景（汚れを含む）を分離する方法が考えられる。撮像した画像データは時系列データであるため、前後の画像について、結晶が写っていない箇所の情報は近いと考えられる。よってピクセル毎に、前後の数枚の画像との差分を算出し、その値が十分小さければ背景と判断できる。また、MoNet [14] などの深層学習手法により検出精度が改善する可能性がある。また、図 3.2 に示したように、ごみと結晶は目視した時の色と大きさが大きく異なる。背景を分離した後であれば、ルールベースによる分類や、SSD [15]などの物体検出手法を用いることで結晶数とその大きさをより正確に計測できると考えられる。検出ロジックを見直すことで、これまでの結果とは異なる硫酸亜鉛水溶液の濃度と核化・核成長・ミカエリス・メンテン式のパラメータの関係性を見出せる可能性がある。

#### 2 凝集現象のモデリング

本研究においては、結晶の凝集現象をモデルに組み込めていない。凝集とは結晶同士が合体して大きくなることである。これは、単位時刻ごとに、同じ（あるいは違う）粒径域の結晶が結合して1つ（またはそれ以上）大きい粒径域に遷移する確率を遷移行列で表現することでモデリングできると考えられる。また、同様に1つの結晶が複数の結晶に分離することも考えられる。これも単位時刻ごとに、ある粒径域の結晶が複数個に分離し、1つ（またはそれ以上）小さい粒径域にそれぞれ遷移する確率を遷移行列で表現することでモデリングできると考えられる。このような晶析メカニズムをモデルに組み入れることによって、より正確に現象をモデル化できれば、既知の晶析メカニズムをサポートすることができるだろう。

#### 3 粒度分布のモデルへの組み込み

本研究では、粒径域に結晶をわけ、それぞれの粒径域ごとに結晶の観測数の推移をモデル化した。粒径域に分けることによって、モデル化しやすくなり計算コストも小さくなる。しかし、粒度分布を再現することができなくなり、品質の管理指標である D50 の推測もできなくなってしまう。これらは、粒度分布をモデルに組み込むことができれば解決する問題である。

#### 4 本研究で取り組まなかった課題

本研究では、先行研究で挙げられた課題のうち、秋山モデルの検証、輝度低下が起きにくい実



験装置の開発、ミカエリス・メンテン式のパラメータ推定、結晶の核化現象のモデルへの組み込みを行なった。一方で本研究で行なわなかった、状態モデルへの過程誤差の組み入れや初期値の推定も重要な課題である。過程誤差をモデルに組み入れることにより、濃度による結晶成長とそれ以外の要因による結晶成長を表現できるモデルの構築ができるだろう。また、観測値には観測誤差があることを踏まえ、初期値を推定する方法を模索する必要がある。これらの検討をすることで、様々な実験条件の実験データを再現でき得るモデルが構築できるだろう。

## 6.2 結論

本研究は、滋賀大学と住友金属鉱山の共同研究である。品質面で許容できる結晶をより多く製造できる運転条件で晶析装置を稼働できることは、企業にとって大きな利益となる。結晶の品質は粒度分布によって管理されるが、晶析装置の運転条件が粒度分布に及ぼす影響については解明されていないことが多い。そのため、本研究の目的は、晶析装置の運転条件が粒度分布に与える影響を時系列的に分析し、安定な品質を実現する運転条件を探索することであった。

本研究では、観測されたデータより示唆されることに基づいたモデルを作成した。このモデルは、晶析理論的には不十分であるかもしれないが、工業的な実用性を備えるモデル開発方法の1つのアプローチになると考えている。しかし粒度の安定化方法を確認するためには、今後検証すべき事項や課題などが多く残っている。今後の研究でこれらの課題が解決され、将来的には実際の製造現場で用いられるような数理モデルの開発が進むことが望まれる。そして、「勘と経験」による運転条件の決定から、「明確な分析基準」による運転条件の決定が可能になることで、現場の負担や、人材の教育コストといった負担が軽減できることを期待される。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり多くのご指導をしていただいた、滋賀大学 データサイエンス学部 データサイエンス研究科 河本薫教授、岩山幸治准教授、姫野哲人准教授、江崎剛史准教授、田中琢磨准教授に心より感謝申し上げます。ここまで本研究をまとめることができたのは先生方のおかげです。就職活動に行き詰っていた際に、様々な企業の紹介および面接対策をしていただいたおかげで、新社会人として就職することができました。また、輪読会において数学の未熟な私に対して、真剣に長時間ご指導頂きありがとうございます。

また、共同研究に参画してくださった住友金属鉱山の佐藤健司さん、村上慎一さんに深く感謝いたします。本家研究で説明する内容は、参考文献だけでなく、住友金属鉱山の佐藤健司氏よりご教授いただいた知識などに基づいております。また、何度も装置の改良・データの考察のために尽力いただきありがとうございます。ご教授いただいたことはすべて、本研究を引き継いでくれる学生へと教え伝えます。

そして、同期の皆様に感謝いたします。これから私たちは別の居場所に進み(または戻り)ますが、このデータサイエンス修士課程で出会ったご縁を今後とも大切にしたいです。

最後に、2 年間の下宿をサポートしてくれた家族に感謝いたします。社会人として精一杯働き、恩返しをしていこうと思います。

令和 4 年 1 月 12 日

松井宏司

## 参考文献

- [1] 秋山浩希, 岩山幸治, 姫野哲人, 河本薫, 佐藤健司, “連続晶析における粒度分布遷移過程の状態空間モデルによる分析,” 情報処理学会研究報告, 2021.
- [2] 久保田徳昭, 平沢泉, 小針昌則, 晶析工学, 東京電機大学出版局, 2016.
- [3] 三上 貴 司, “結 晶 構 造,” [Online]. Available: <http://crystallization.eng.niigata-u.ac.jp/%EF%BC%92%E7%AB%A0-%E7%B5%90%E6%99%B6%E6%A7%8B%E9%80%A0210903.pdf>. [Accessed Jan. 8, 2022.].
- [4] M. Kitamura, "Polymorphosm in the crystallization of l-glutamic acid," *Journal of Crystal Growth*, vol. 96, no. 3, pp. 541-546, 1989.
- [5] 田中 孝国, 小林 陵, 中村 一穂, “温度制御による L-グルタミン酸結晶の選択的晶析装置の試作,” 研究紀要第 51 号, 2018.
- [6] 島津製作所, “測定原理に依存する粒度分布,” 島津製作所, [Online]. Available: <https://www.an.shimadzu.co.jp/powder/lecture/practice/p01/lesson02.htm>. [Accessed Jan. 8, 2022.].
- [7] Graham Upton, Ian Cook, 統計学辞典, 共立出版, 2010.
- [8] 馬場真哉, R と Stan ではじめるベイズ統計モデリングによるデータ分析入門, 講談社, 2019.
- [9] 涌井良幸, 道具としてのベイズ統計, 日本実業出版社, 2009.
- [10] Matthew D. Hoffman, Andrew Gelman, "The no-u-turn sampler: Adaptively setting path lengths in hamiltonian monte carlo," *Journal of Machine Learning Research* 15, pp. 1351-1381, 2014.
- [11] Andrew Gelman, Donald B. Rubin, "Inference from iterative simulation using multiple sequences," *Statist. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 457-472, 1992.
- [12] J. W. Tukey, "Exploratory data analysis," Reading, Mass. : Addison-Wesley Pub. Co., 1977.
- [13] K. A. Johnson and R. S. Goody, "The original michaelis constant: Translation of the 1913 michaelis-menten paper," *Biochemistry*, vol. 50, no. 39, p. 8264-8269, 2011.
- [14] Burgess, C. P., Matthey, L., Watters, N., Kabra, R., Higgins, I., Botvinick, M., and Lerchner, A, “MONet: Unsupervised scene decomposition and representation,” arXiv preprint, 2019.
- [15] Wei Liu, Dragomir Anguelov, Dumitru Erhan, Christian Szegedy, Scott Reed, Cheng-

Yang Fu, Alexander C. Berg, SSD: Single shot multiBox detector, Computer Vision and Pattern Recognition. Springer, Cham, 2016.

## 付録

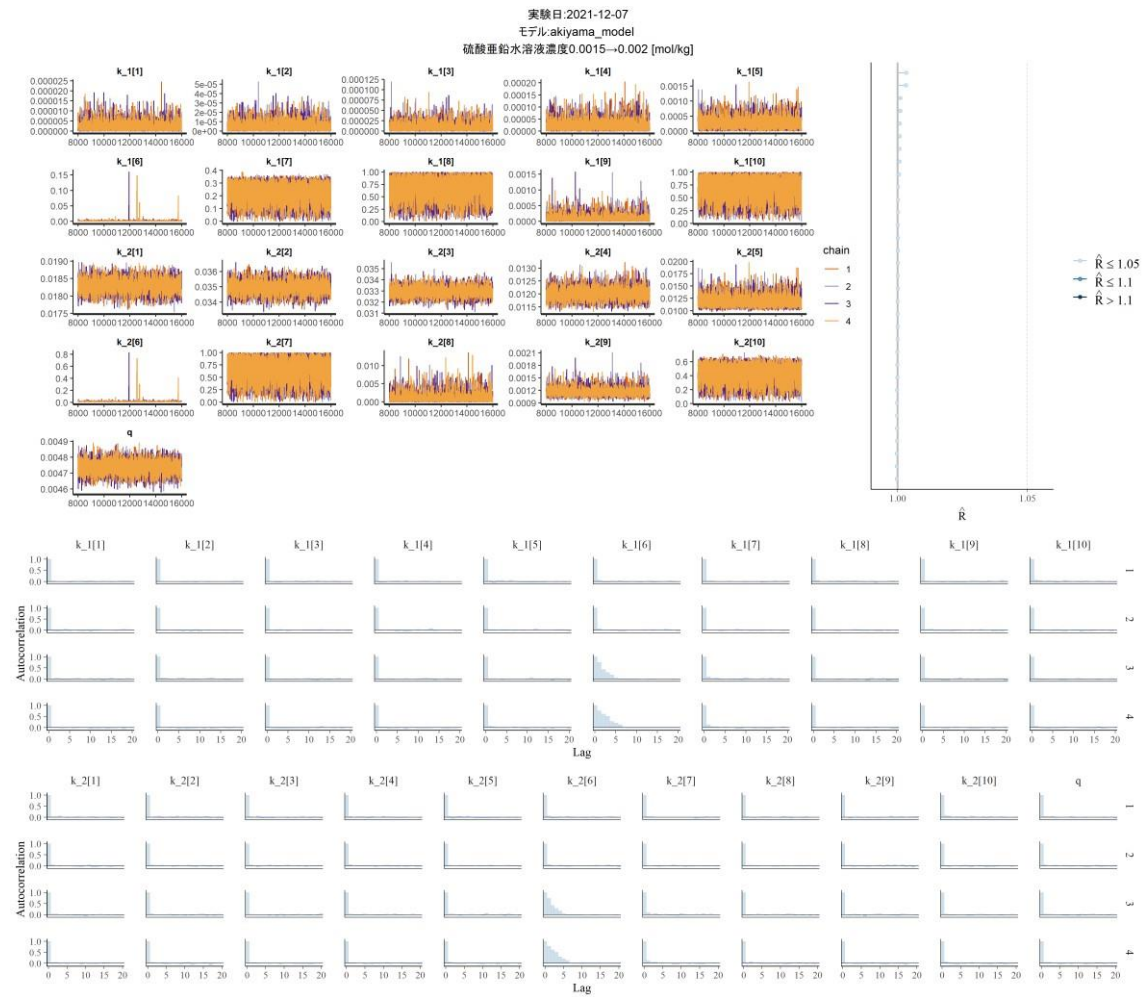


図 6.1. 秋山モデルにおける MCMC の収束診断(実験日 2021 年 12 月 7 日)

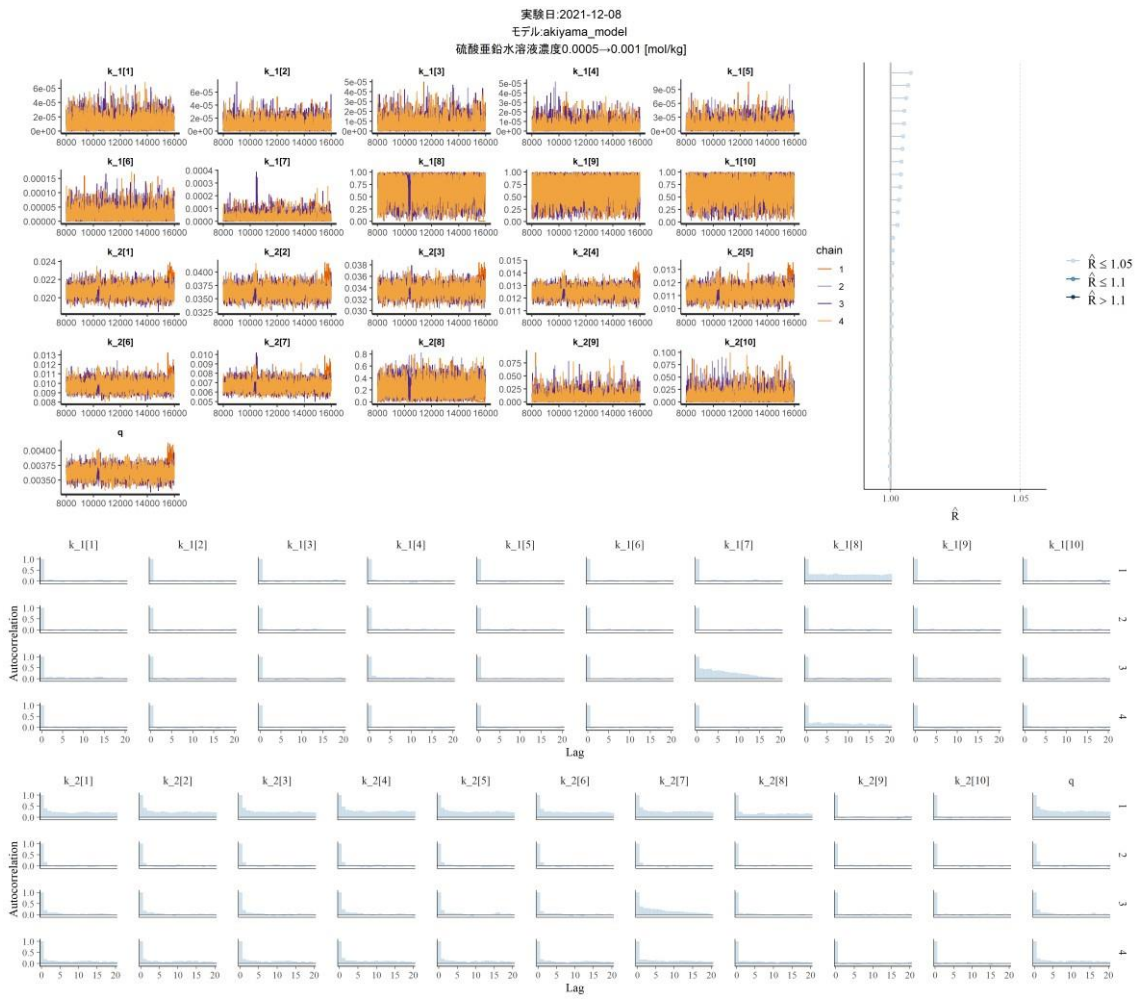


図 6.2. 秋山モデルにおける MCMC の収束診断(実験日 2021 年 12 月 8 日)

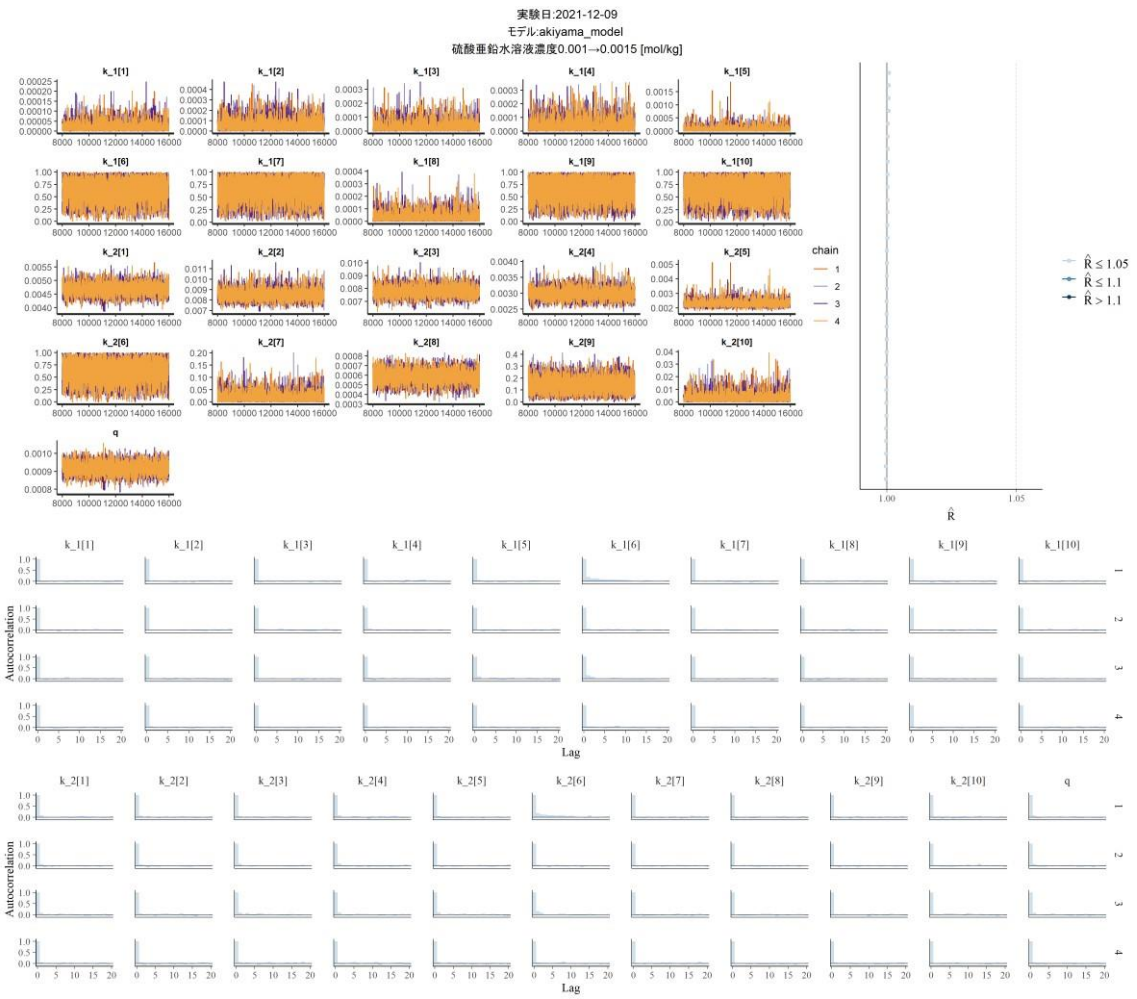


図 6.3. 秋山モデルにおける MCMC の収束診断(実験日 2021 年 12 月 9 日)

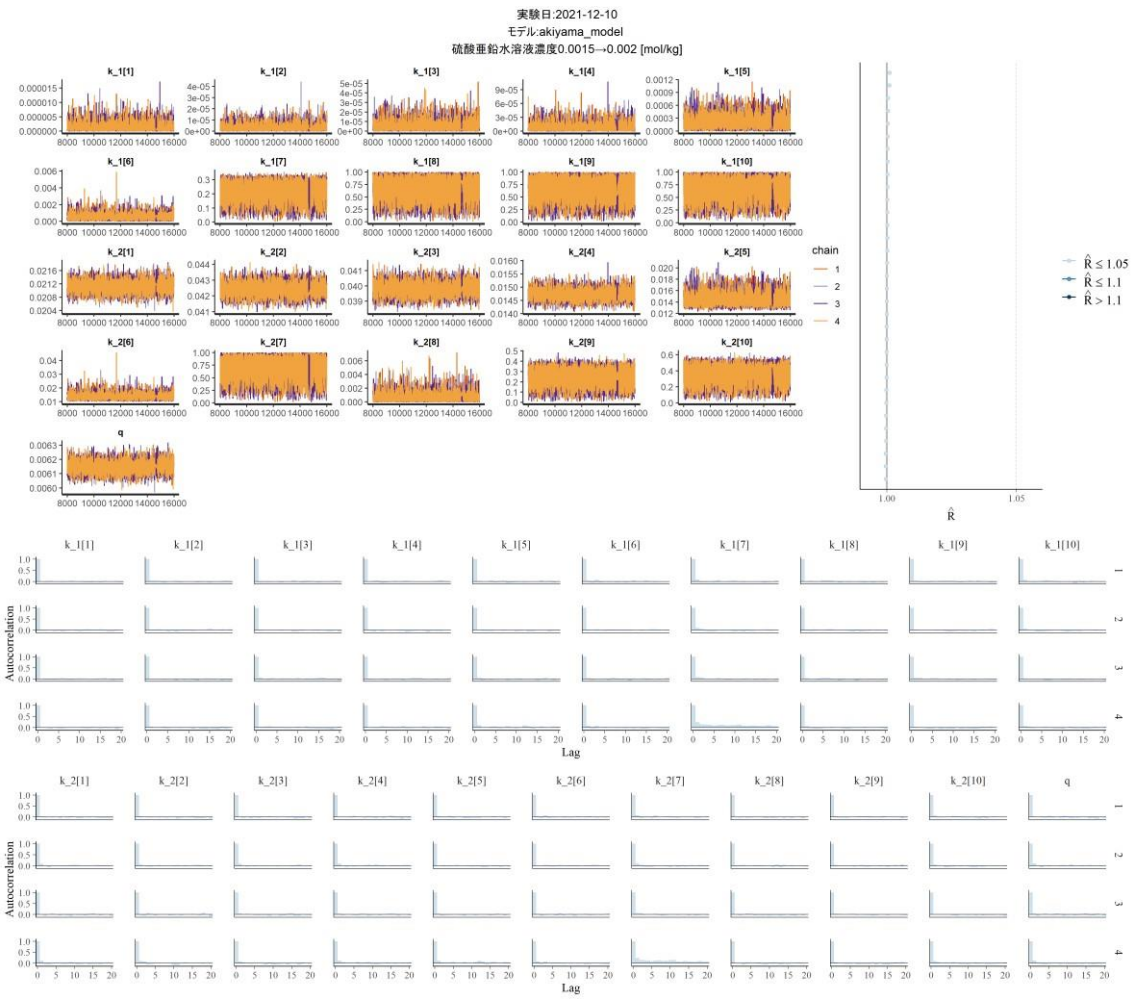


図 6.4. 秋山モデルにおける MCMC の収束診断(実験日 2021 年 12 月 10 日)



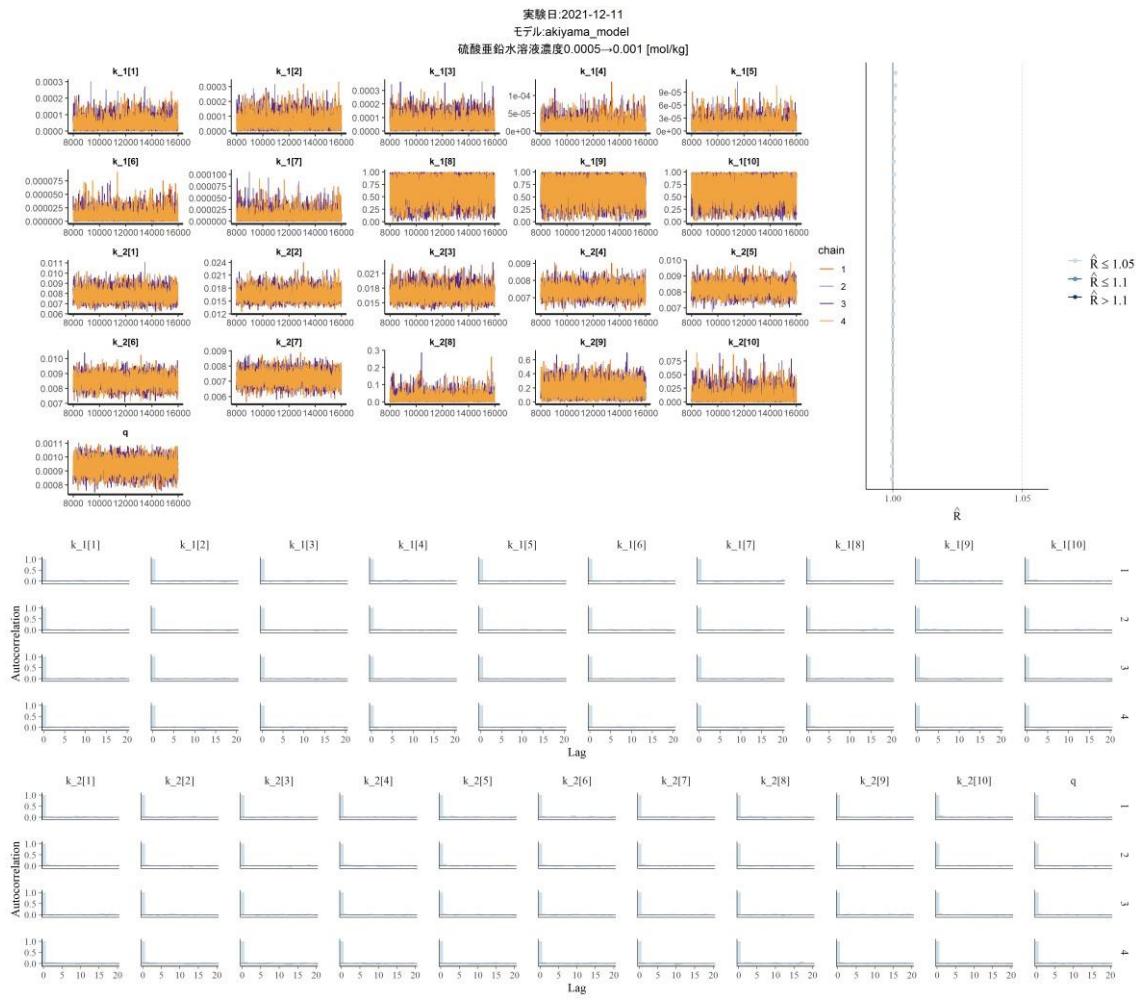


図 6.5. 秋山モデルにおける MCMC の収束診断(実験日 2021 年 12 月 11 日)



図 6.6. ポアソンモデルの収束診断(実験日 2021 年 12 月 7 日)



図 6.7. ポアソンモデル(単調減少)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 7 日)



図 6.8. ポアソンモデル( $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 7 日)





図 6.9. ポアソンモデル(単調減少・ $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 7 日)

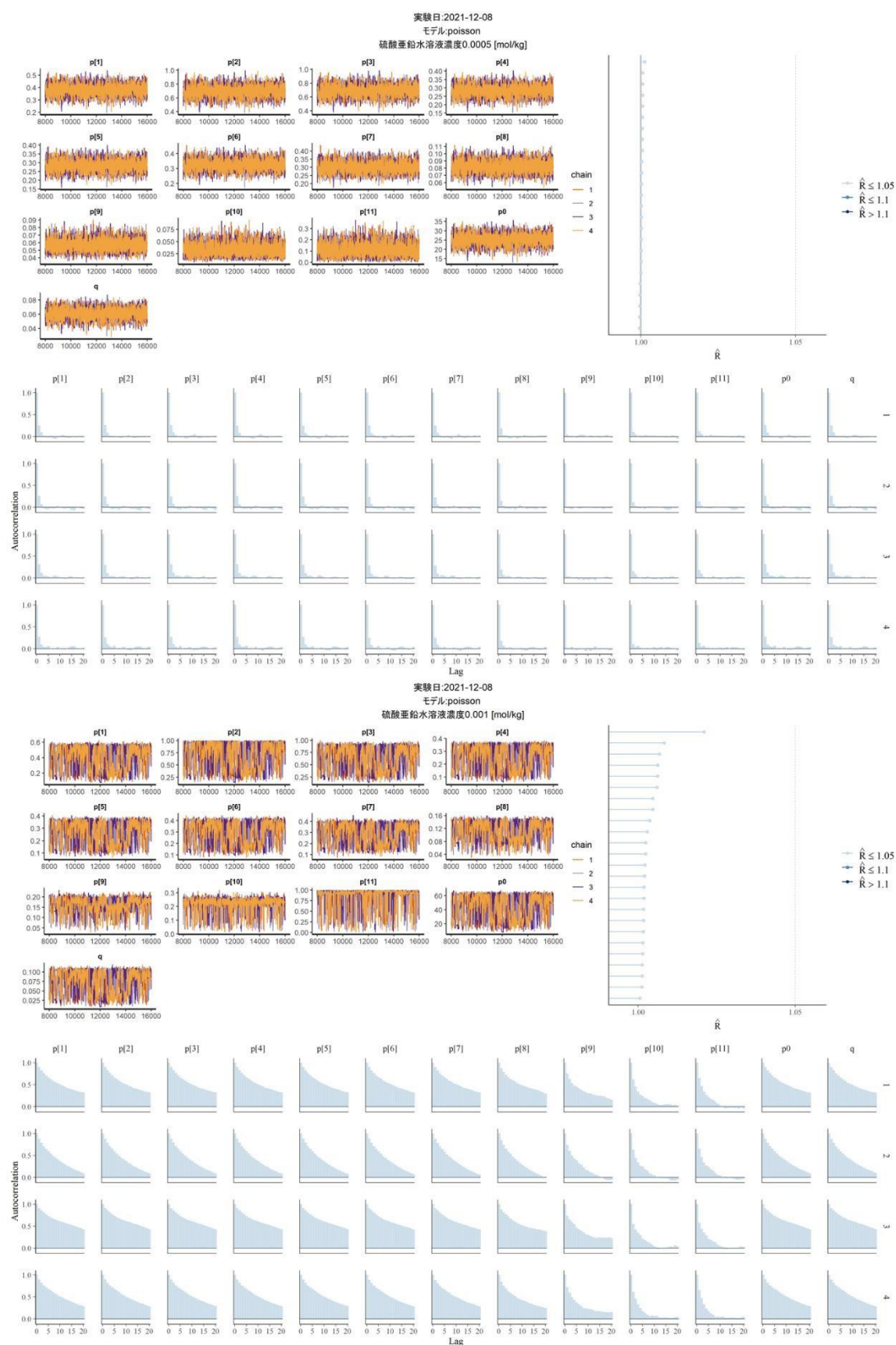


図 6.10. ポアソンモデルの収束診断(実験日 2021 年 12 月 8 日)

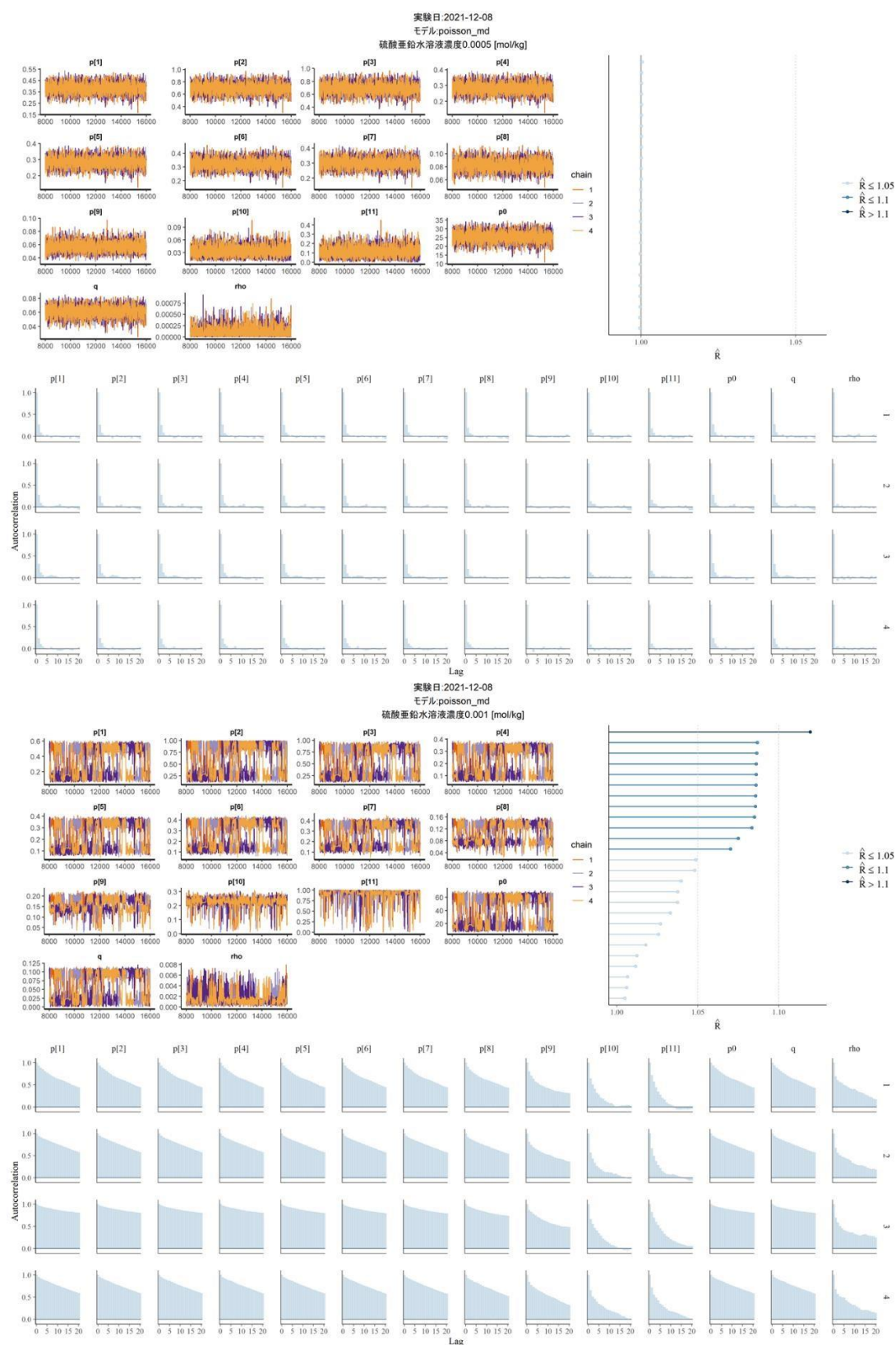


図 6.11. ポアソンモデル(単調減少)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 8 日)

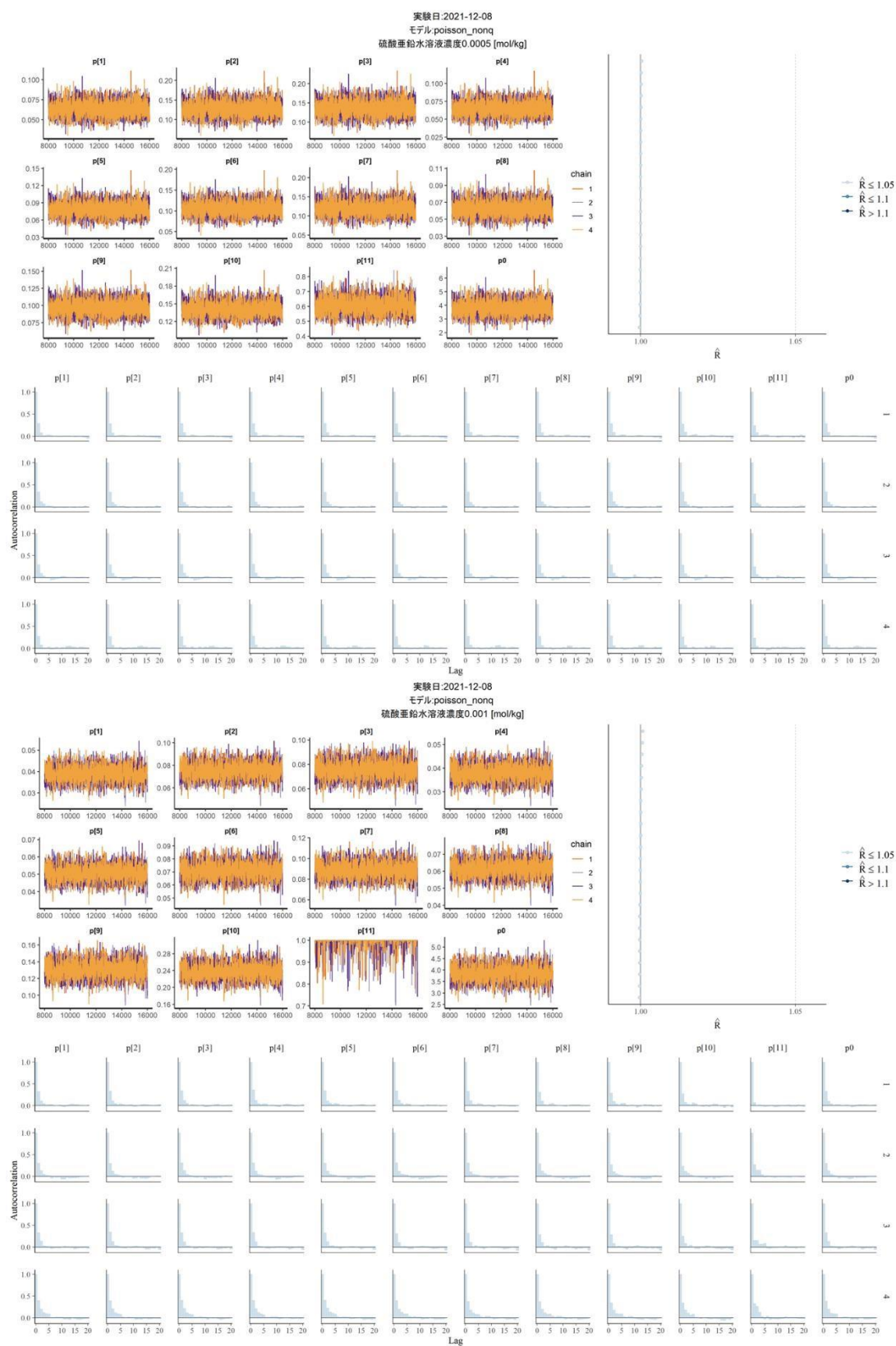


図 6.12. ポアソンモデル( $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 8 日)





図 6.13. ポアソンモデル(単調減少・qなし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 8 日)

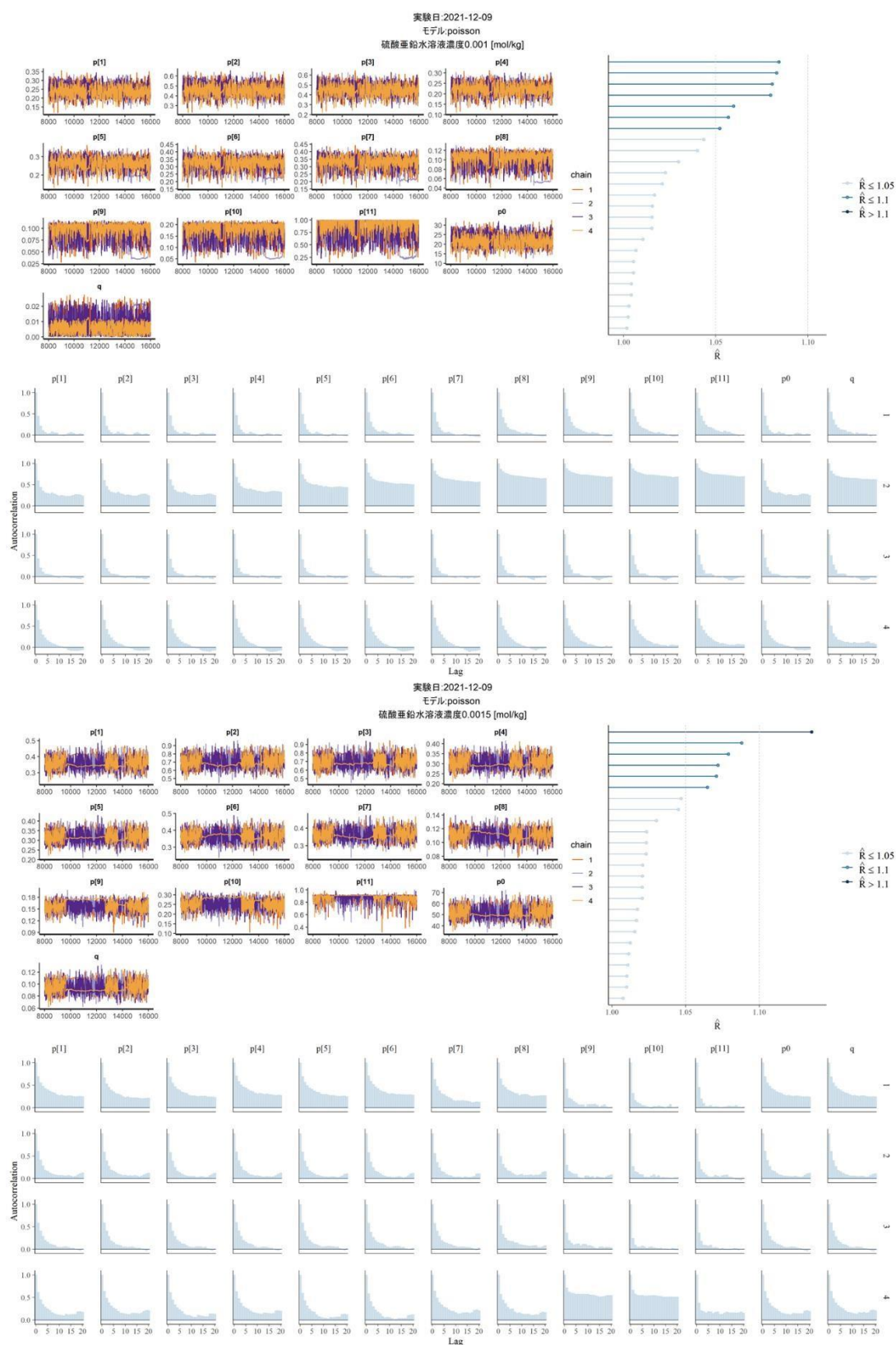


図 6.14. ポアソンモデルの収束診断(実験日 2021 年 12 月 9 日)

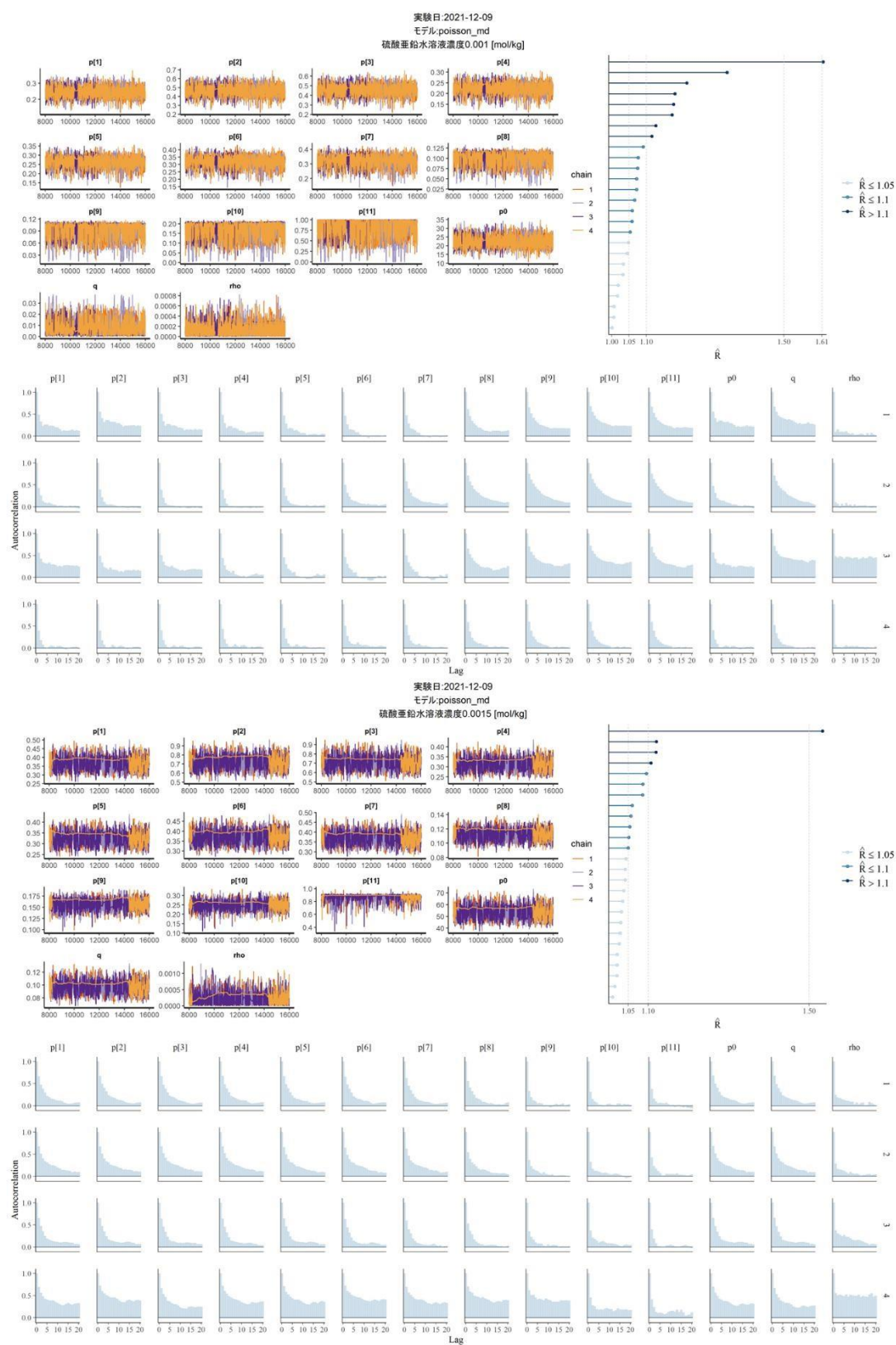


図 6.15. ポアソンモデル(単調減少)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 9 日)

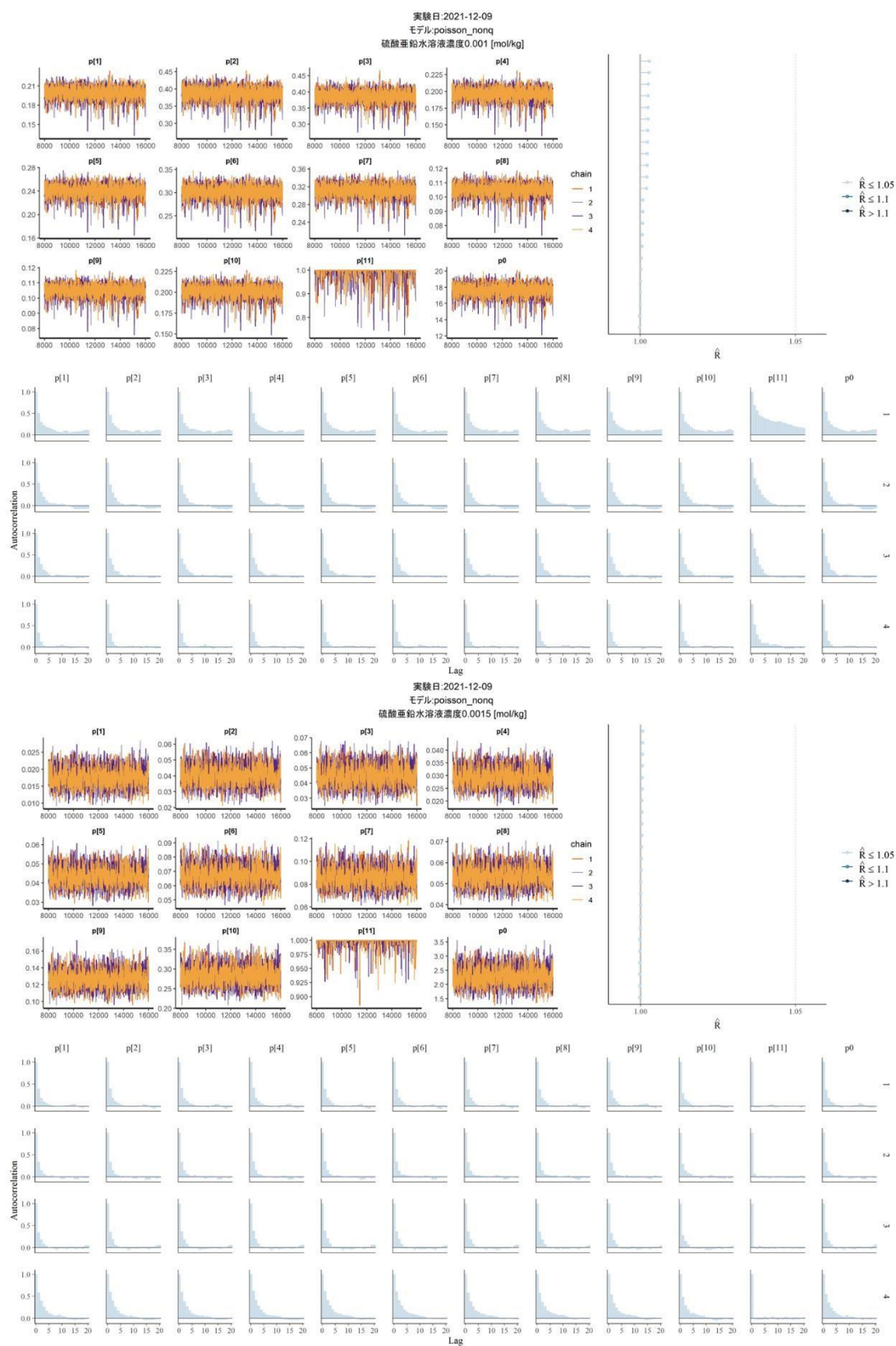


図 6.16. ポアソンモデル(qなし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 9 日)



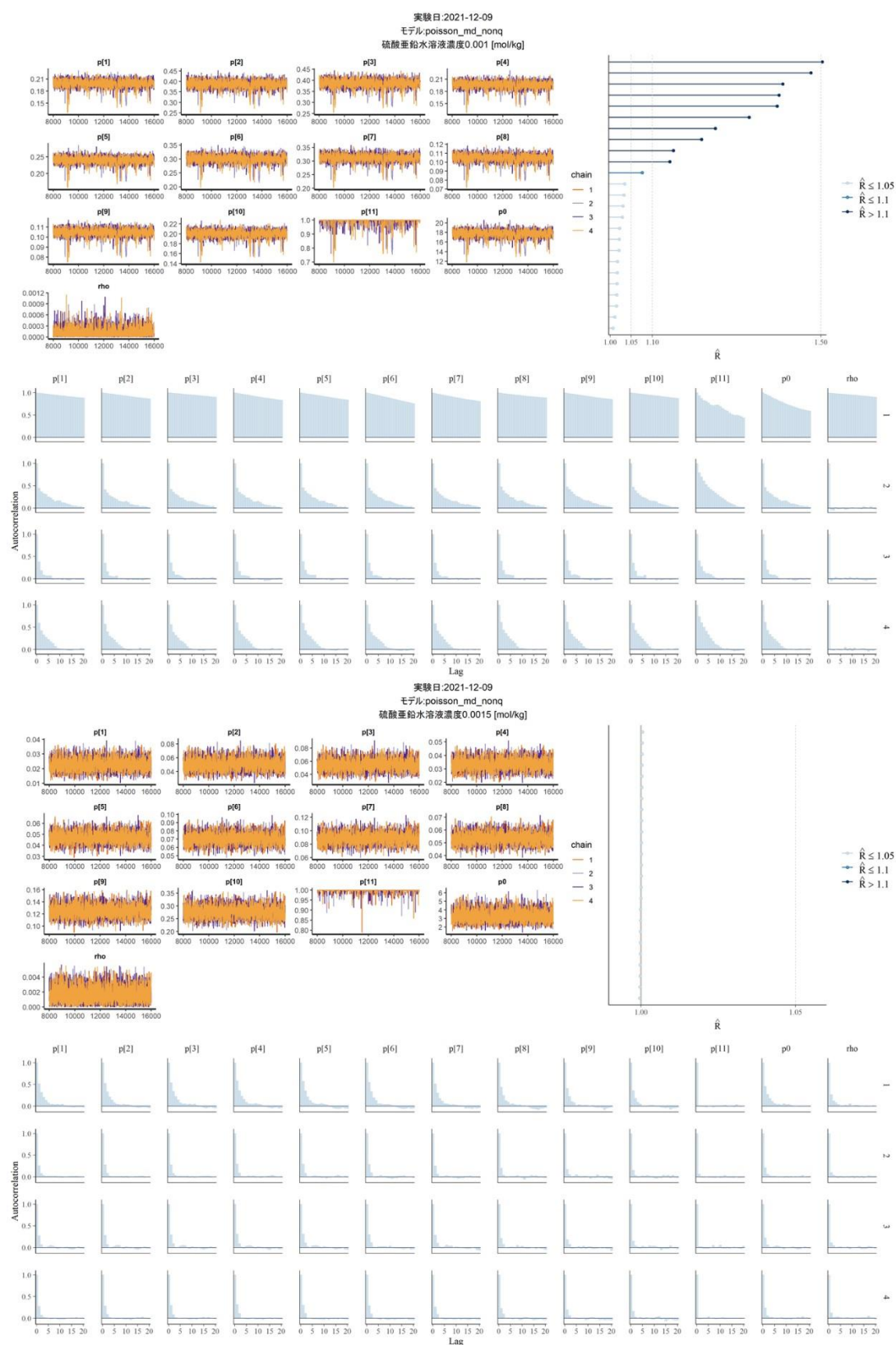


図 6.17. ポアソンモデル(単調減少・ $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 9 日)

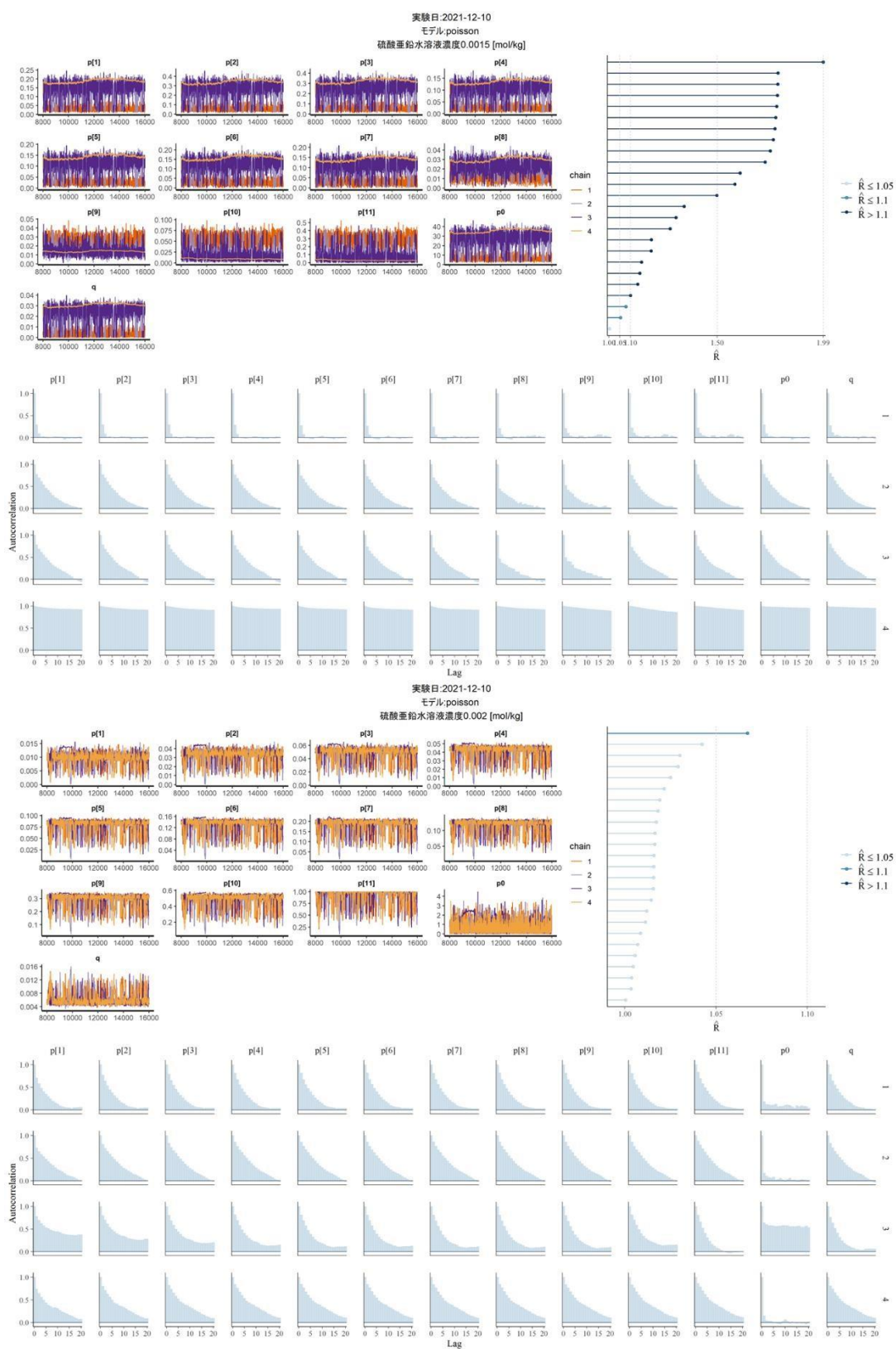


図 6.18. ポアソンモデルの収束診断(実験日 2021 年 12 月 10 日)



図 6.19. ポアソンモデル(単調減少)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 10 日)



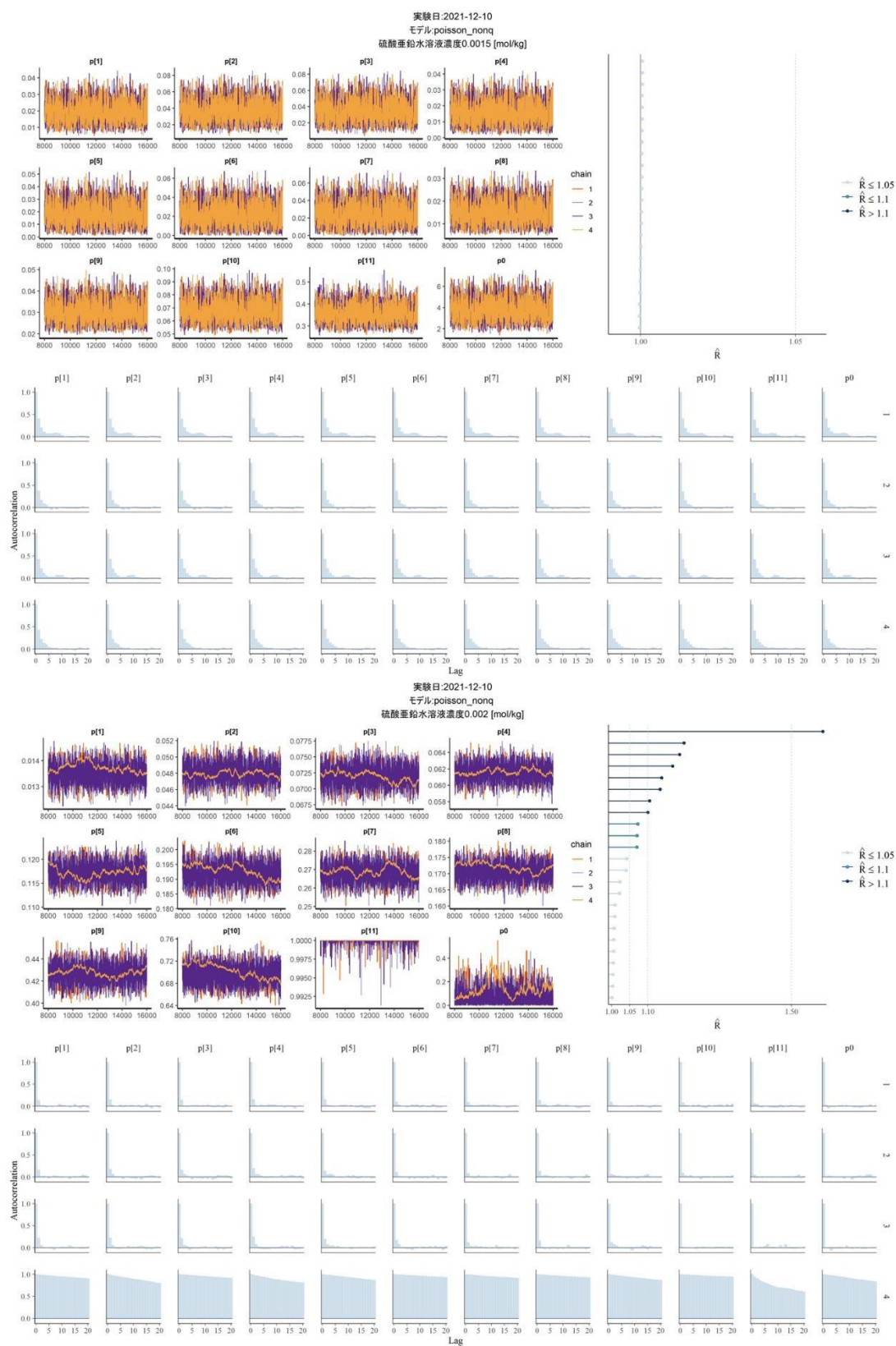


図 6.20. ポアソンモデル( $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 10 日)



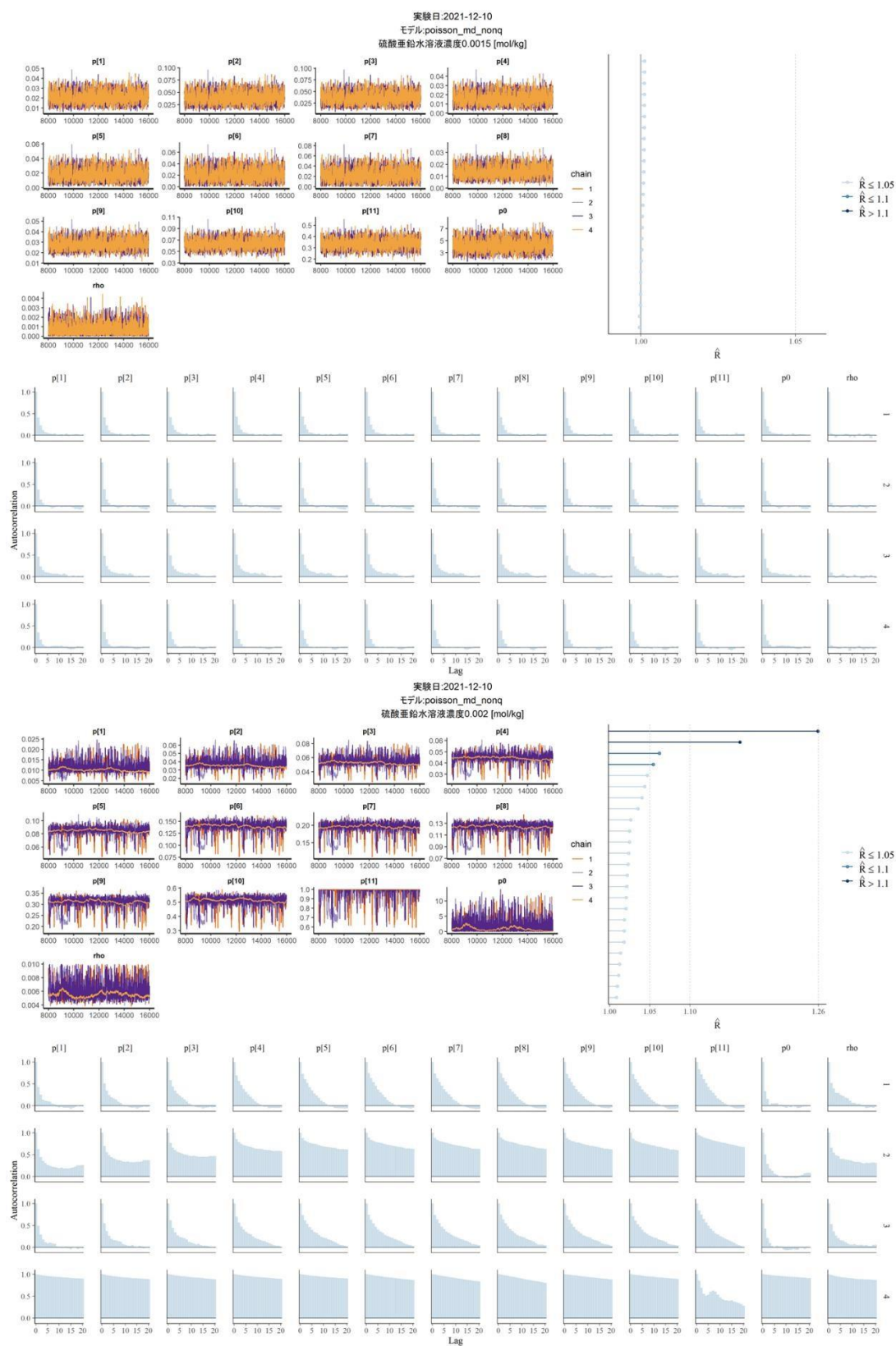


図 6.21. ポアソンモデル(単調減少・ $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 10 日)



図 6.22. ポアソンモデルの収束診断(実験日 2021 年 12 月 11 日)

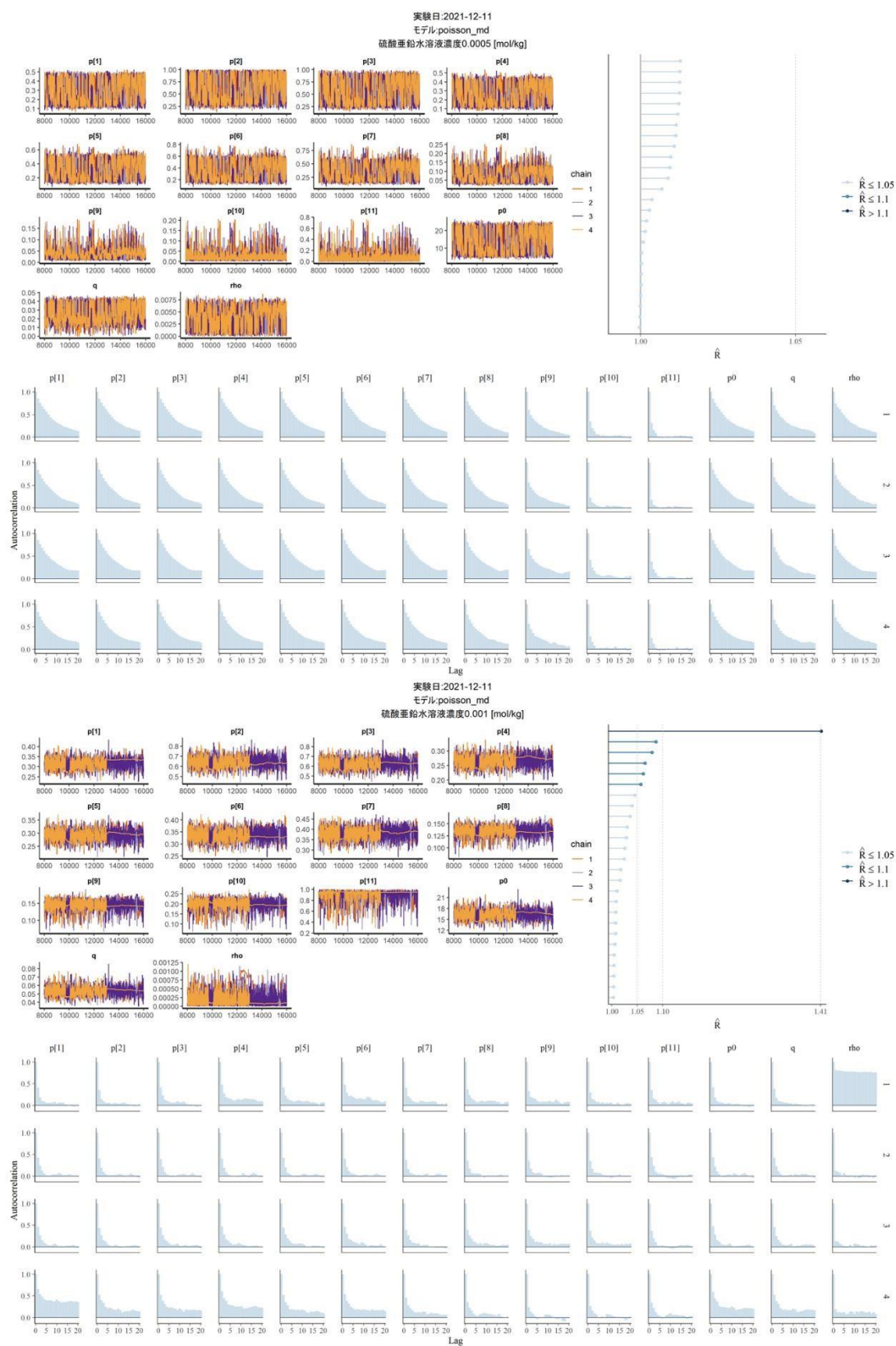


図 6.23. ポアソンモデル(単調減少)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 11 日)





図 6.24. ポアソンモデル( $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 11 日)

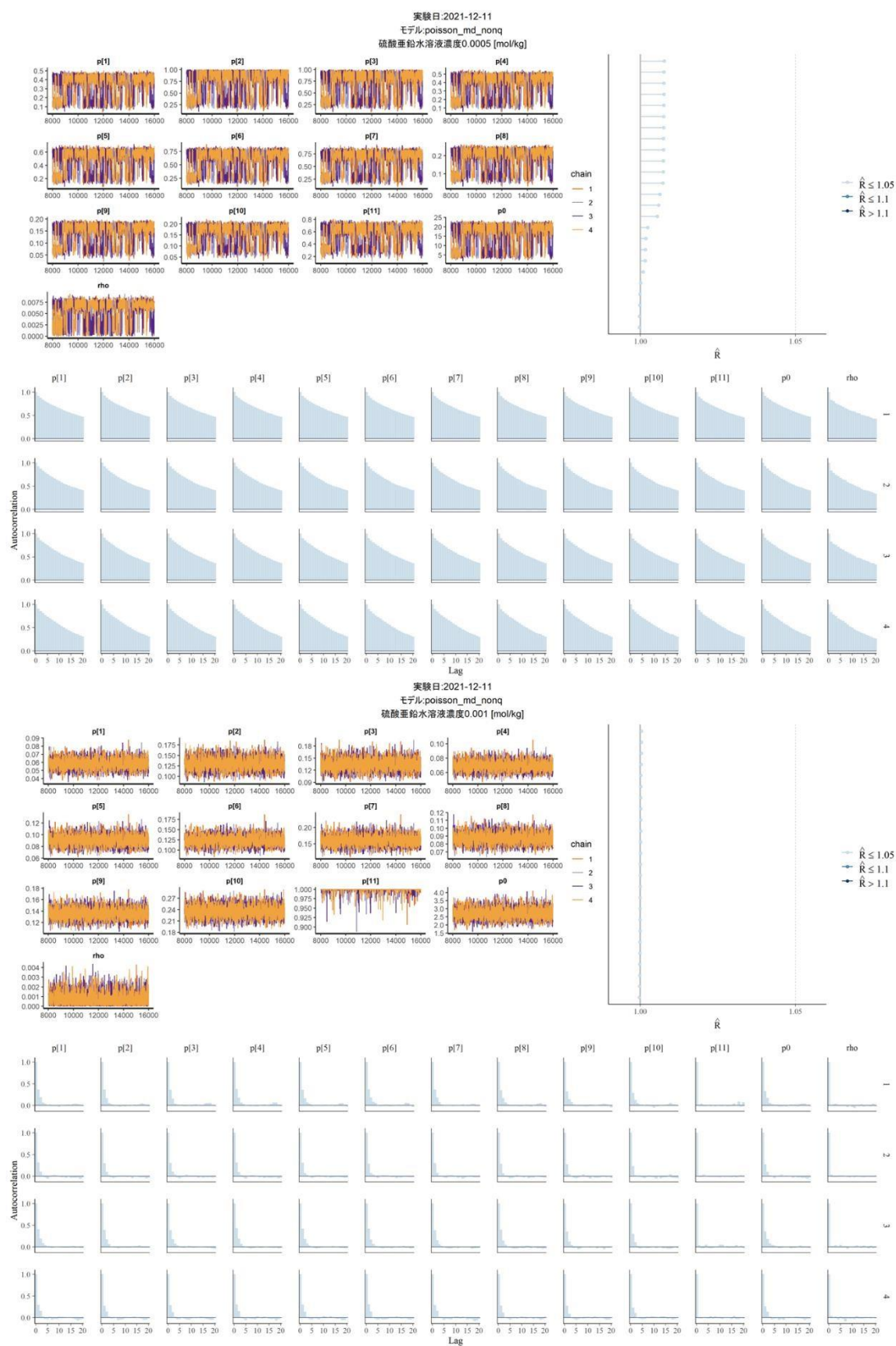


図 6.25. ポアソンモデル(単調減少・ $q$ なし)の収束診断(実験日 2021 年 12 月 11 日)

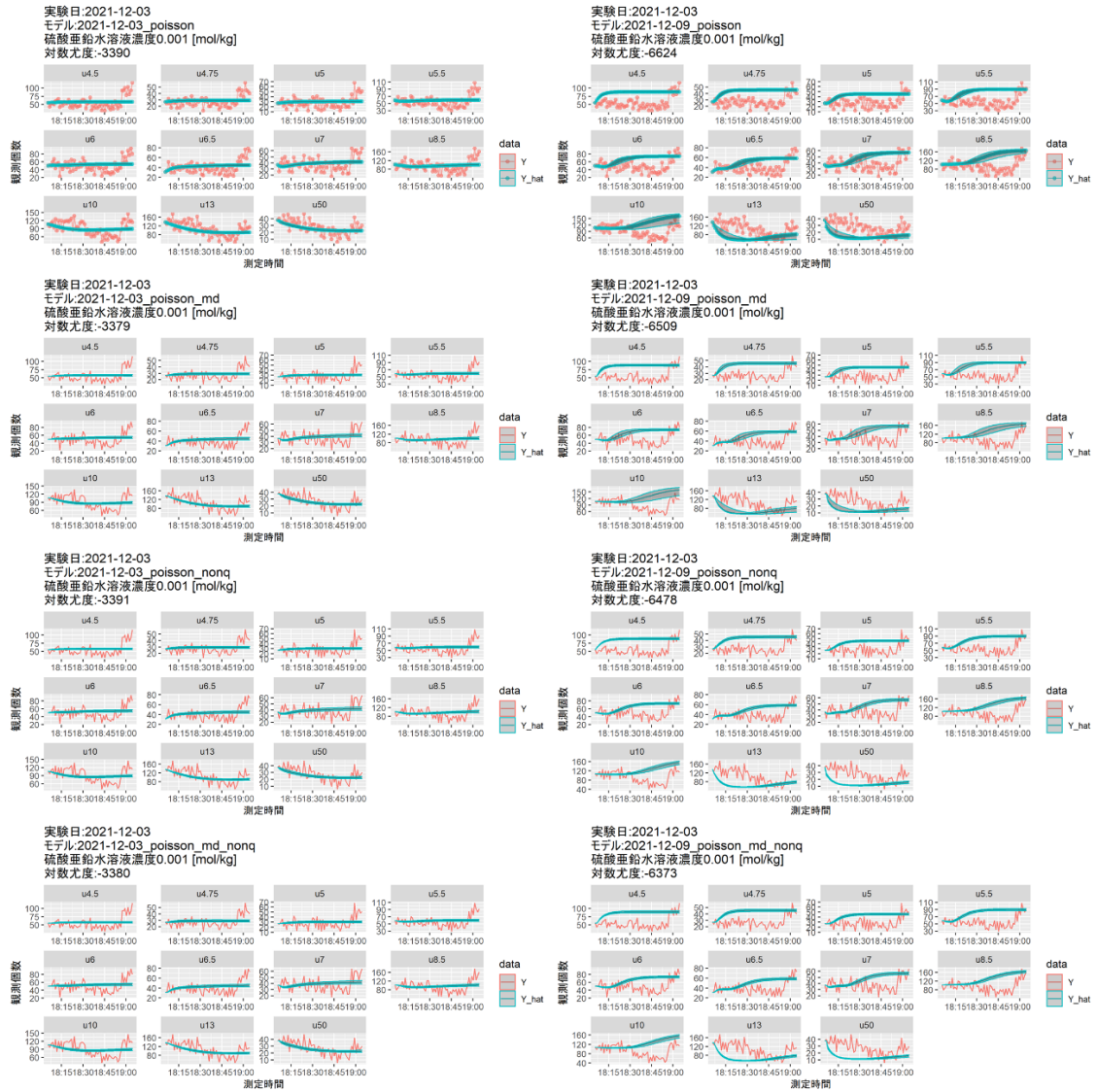


図 6.26. 2021 年 12 月 3 日の実験データにおける各モデルの比較 (濃度:0.001 kg/mol)

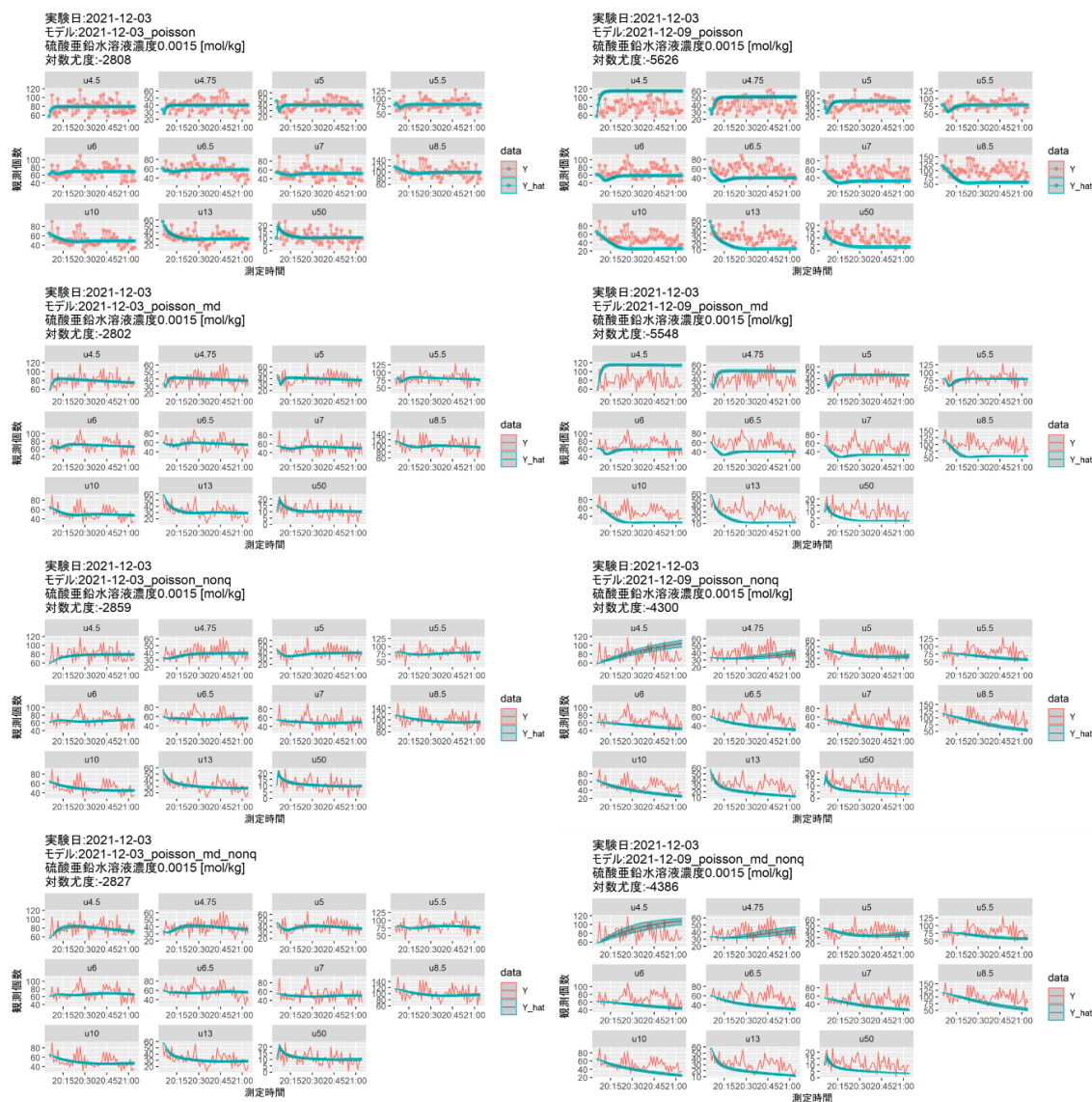


図 6.27. 2021 年 12 月 3 日の実験データにおける各モデルの比較(濃度:0.0015 kg/mol)



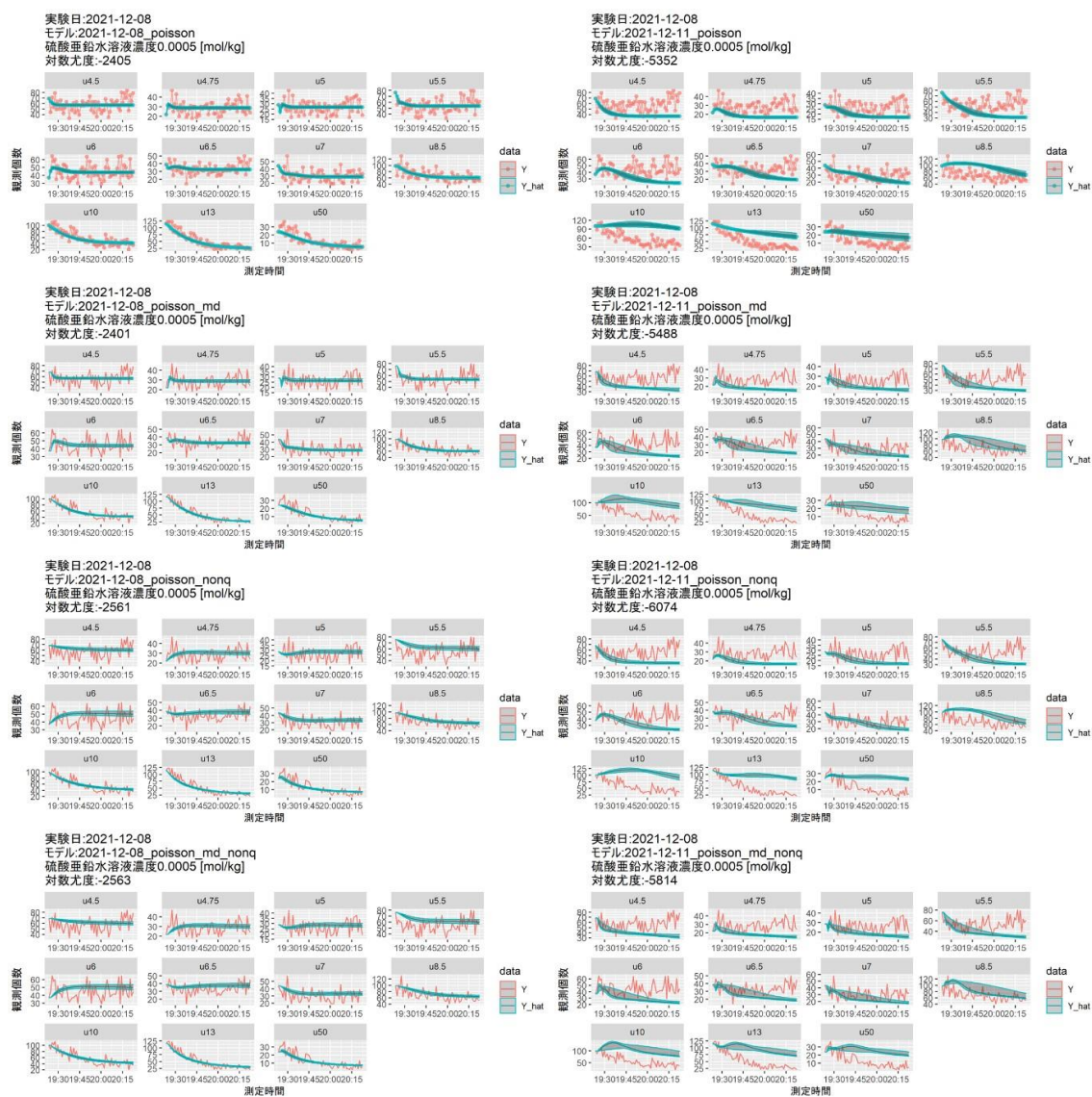


図 6.28. 2021 年 12 月 8 日の実験データにおける各モデルの比較(濃度:0.0005 kg/mol)



図 6.29. 2021 年 12 月 8 日の実験データにおける各モデルの比較 (濃度:0.001 kg/mol)

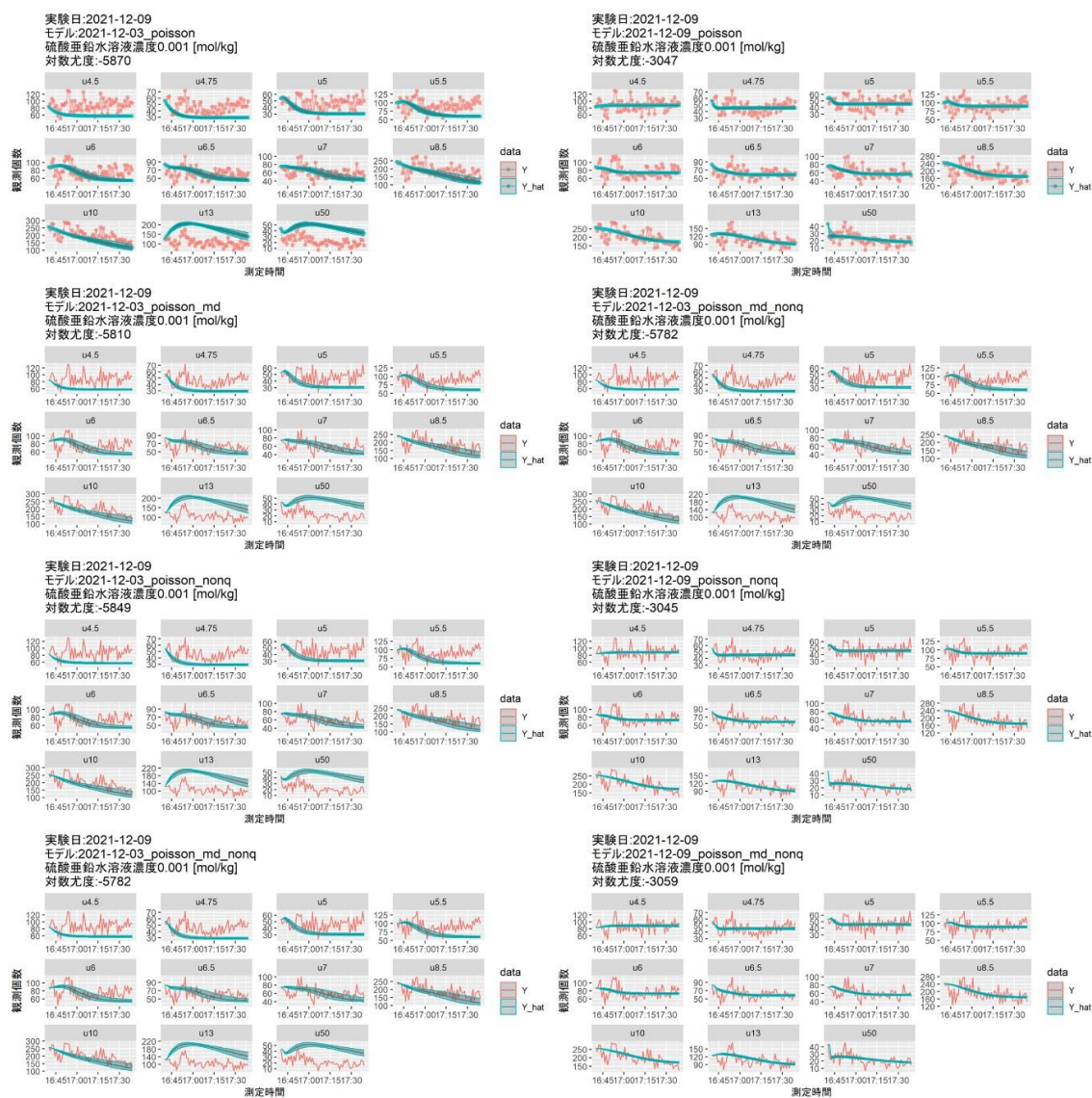


図 6.30. 2021 年 12 月 9 日の実験データにおける各モデルの比較 (濃度:0.001 kg/mol)



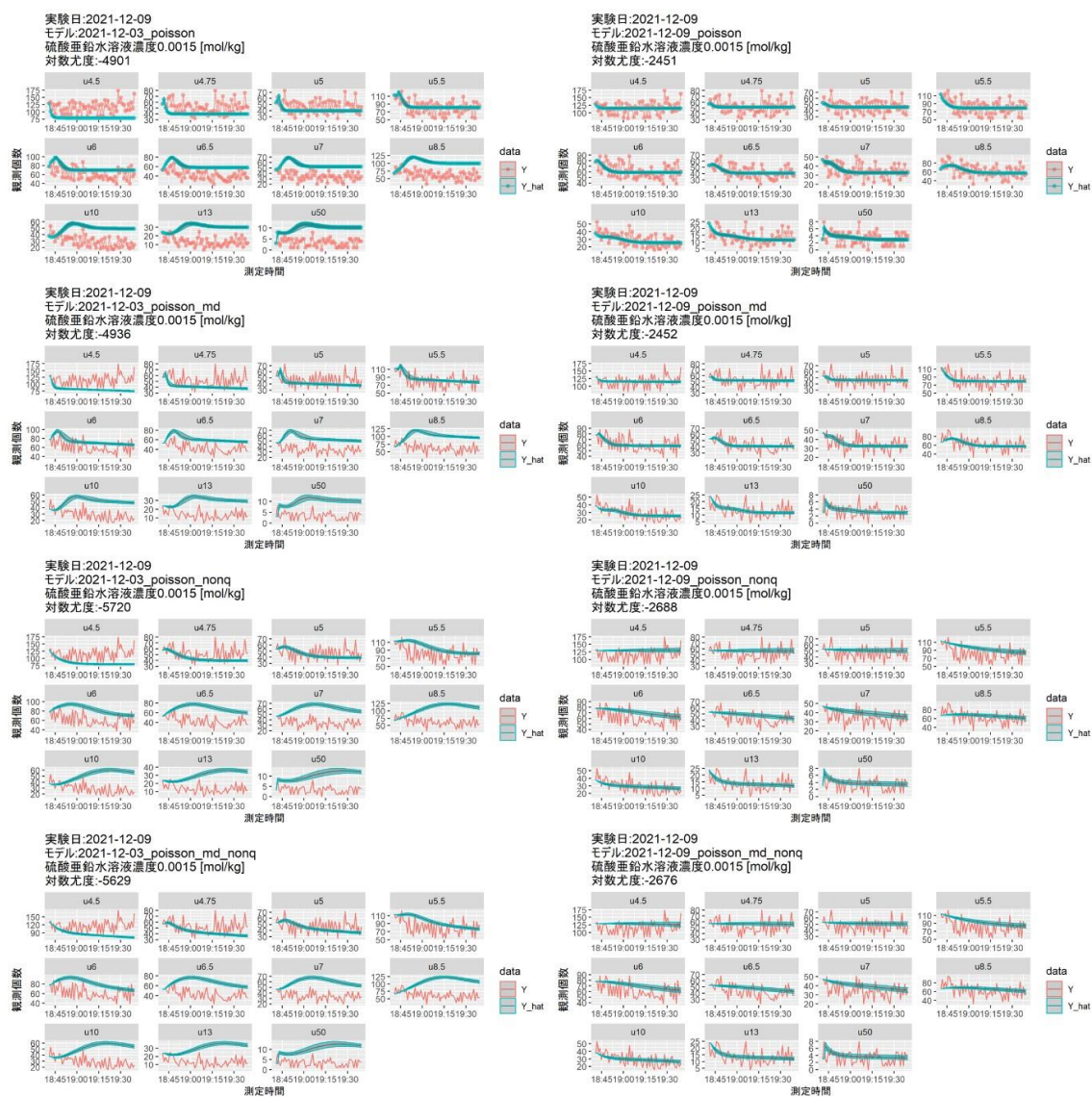


図 6.31. 2021 年 12 月 9 日の実験データにおける各モデルの比較(濃度:0.0015 kg/mol)



図 6.32. 2021 年 12 月 11 日の実験データにおける各モデルの比較 (濃度:0.0005 kg/mol)

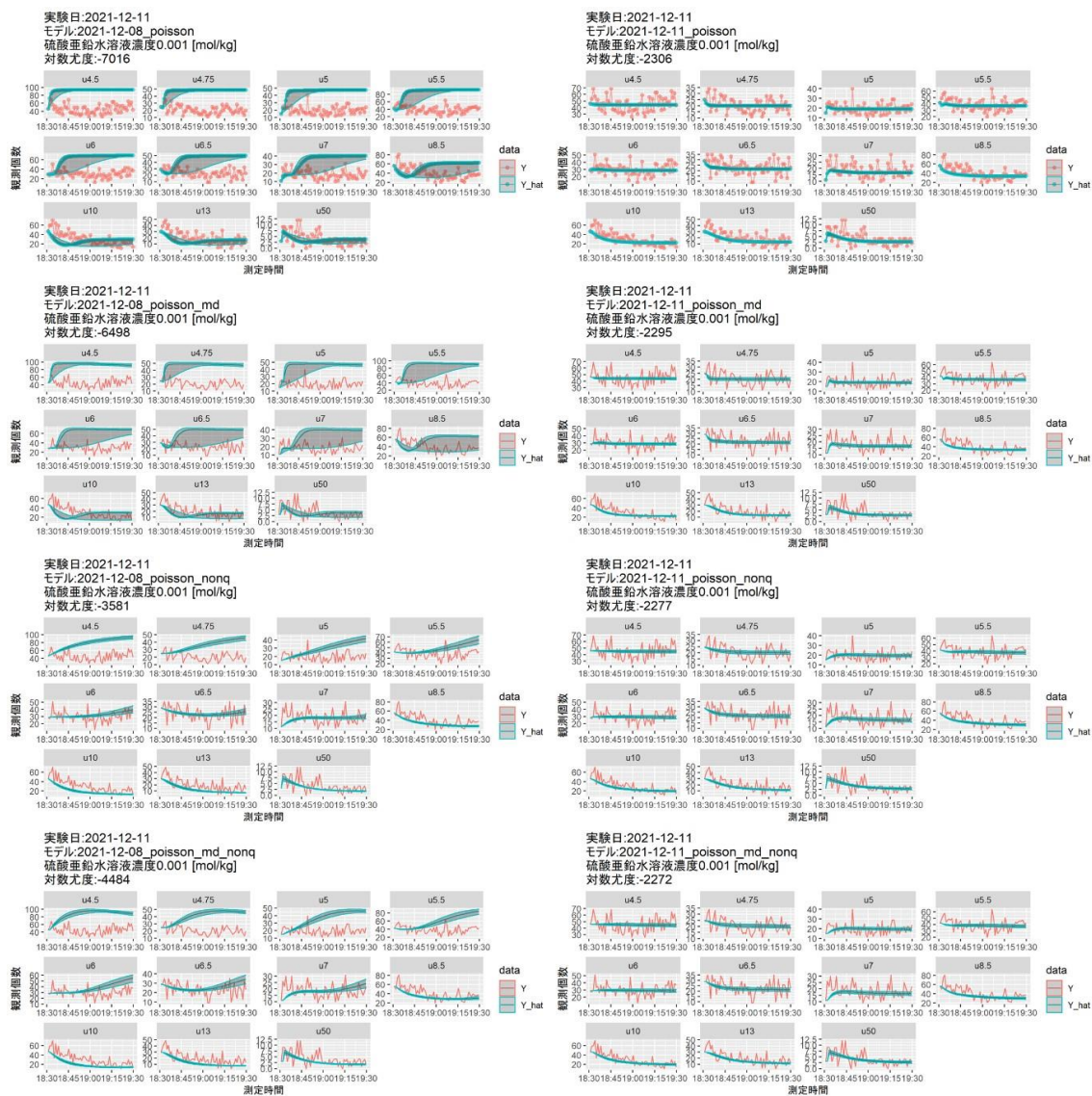


図 6.33. 2021 年 12 月 11 日の実験データにおける各モデルの比較(濃度:0.001 kg/mol)



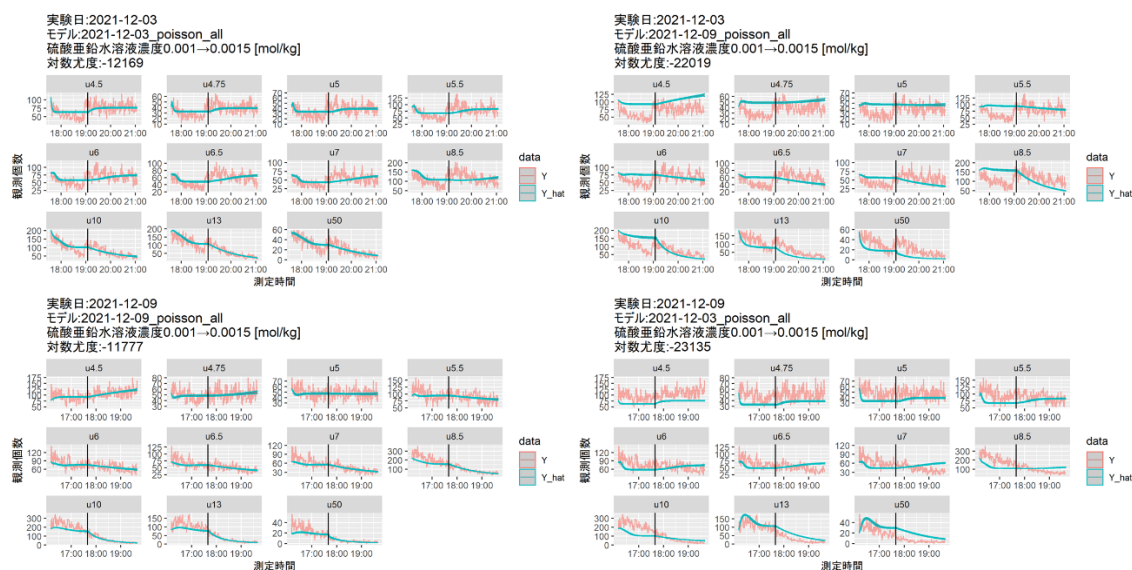


図 6.34. ポアソンモデルによるデータの再現 (硫酸亜鉛水溶液濃度:0.001→0.0015 kg/mol)

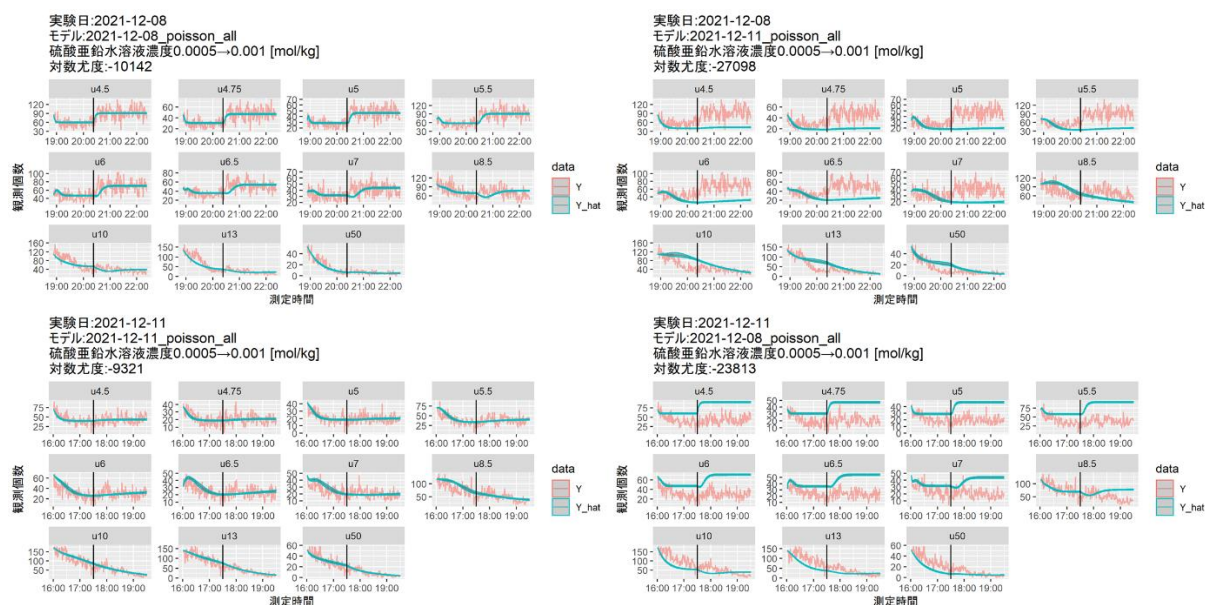


図 6.35. ポアソンモデルによるデータの再現 (硫酸亜鉛水溶液濃度:0.0005→0.001 kg/mol)