

## 連続晶析

### 1. 物質収支 [文献 1, 2]

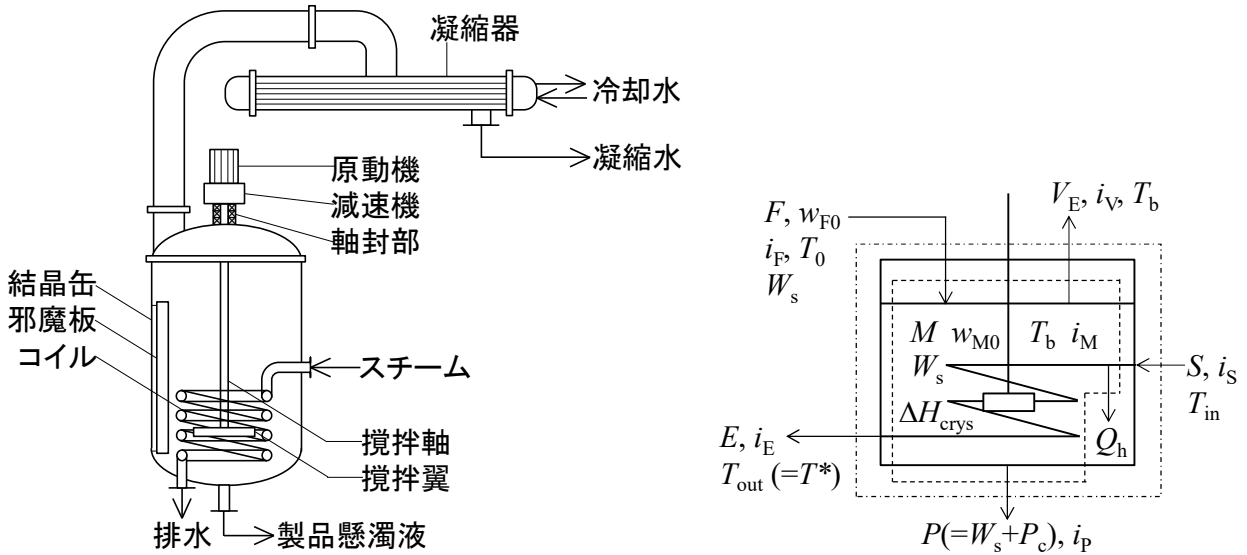


図 1.1 連続蒸発晶析装置まわりの収支計算

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。なお、晶析装置の内部で完全に固液分離されたものとする。また、製品結晶に対する母液の付着や包含は、考慮しないものとする。(結晶純度 100%)

#### 1. 1 無水物結晶の場合

原料溶液  $F$  [kg/s] ( $w_{F0}$  [kg-溶質/kg-溶液])、種晶量  $W_s$  [kg/s]、蒸発後の沸点における飽和母液  $M$  [kg/s] ( $w_{M0}$  [kg-溶質/kg-溶液])、無水物の結晶収量  $P_{anh}$  [kg/s]、所要蒸発量  $V_E$  [kg/s] 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。

$$(全物質収支) \quad F + W_s = M + W_s + P_{anh} + V_E \quad \cdots(1.1.1)$$

$$(成分物質収支) \quad Fw_{F0} + W_s = Mw_{M0} + W_s + P_{anh} \quad \cdots(1.1.2)$$

全物質収支式の  $M$  を成分収支式に代入すると、無水物の結晶収量  $P_{anh}$  [kg/s] を得る。

$$Fw_{F0} + W_s = (F - P_{anh} - V_E)w_{M0} + W_s + P_{anh} \quad \cdots(1.1.3)$$

$$Fw_{F0} = (F - V_E)w_{M0} + P_{anh}(1 - w_{M0}) \quad \cdots(1.1.4)$$

$$F(w_{F0} - w_{M0}) + V_E w_{M0} = P_{anh}(1 - w_{M0}) \quad \cdots(1.1.5)$$

$$(溶液基準) \quad P_{anh} = \frac{F(w_{F0} - w_{M0}) + V_E w_{M0}}{1 - w_{M0}} \quad \cdots(1.1.6)$$

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]  $\times$  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。

$$w_0 = \frac{w}{1 + w} \quad \cdots(1.1.7)$$

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

$$P_{\text{anh}} = \frac{F[\{w_F/(1+w_F)\} - \{w_M/(1+w_M)\}] + V_E w_M/(1+w_M)}{1 - [w_M/(1+w_M)]} \quad \cdots(1.1.8)$$

$$P_{\text{anh}} = \frac{F[\{w_F(1+w_M)/(1+w_F)\} - w_M] + V_E w_M}{(1+w_M) - w_M} \quad \cdots(1.1.9)$$

$$P_{\text{anh}} = \frac{F[\{w_F(1+w_M)/(1+w_F)\} - w_M] + V_E w_M}{(1+w_M) - w_M} \quad \cdots(1.1.10)$$

$$P_{\text{anh}} = F \left[ \frac{w_F(1+w_M) - w_M(1+w_F)}{1+w_F} \right] + V_E w_M \quad \cdots(1.1.11)$$

$$\text{(溶媒基準)} \quad P_{\text{anh}} = F \left( \frac{w_F - w_M}{1+w_F} \right) + V_E w_M \quad \cdots(1.1.12)$$

## 1. 2 水和物結晶の場合

水和物の場合の物質収支式は、次式で表される。

$$\text{(全物質収支)} \quad F + W_s = M + W_s + P_{\text{hyd}} + V_E \quad \cdots(1.2.1)$$

$$\text{(成分物質収支)} \quad Fw_{F0} + \frac{W_s}{R} = Mw_{M0} + \frac{W_s}{R} + \frac{P_{\text{hyd}}}{R} \quad \cdots(1.2.2)$$

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

全物質収支式の  $M$  を成分収支式に代入すると、水和物の結晶収量  $P_{\text{hyd}}$  [kg/s]を得る。

$$Fw_{F0} = (F - P_{\text{hyd}} - V_E)w_{M0} + \frac{P_{\text{hyd}}}{R} \quad \cdots(1.2.3)$$

$$F(w_{F0} - w_{M0}) + V_E w_{M0} = P_{\text{hyd}}(1/R - w_{M0}) \quad \cdots(1.2.4)$$

$$P_{\text{hyd}} = \frac{F(w_{F0} - w_{M0}) + V_E w_{M0}}{(1/R) - w_{M0}} \quad \cdots(1.2.5)$$

$$\text{(溶液基準)} \quad P_{\text{hyd}} = \frac{FR(w_{F0} - w_{M0}) + V_E R w_{M0}}{1 - R w_{M0}} \quad \cdots(1.2.6)$$

溶媒基準の場合は、次式のように導かれる。

$$P_{\text{hyd}} = \frac{FR[\{w_F/(1+w_F)\} - \{w_M/(1+w_M)\}] + V_E R w_M/(1+w_M)}{1 - [R w_M/(1+w_M)]} \quad \left[ w_0 = \frac{w}{1+w} \right] \quad \cdots(1.2.7)$$

$$P_{\text{hyd}} = \frac{FR[\{w_F(1+w_M)/(1+w_F)\} - w_M] + V_E R w_M}{(1+w_M) - R w_M} \quad \cdots(1.2.8)$$

$$P_{\text{hyd}} = \frac{FR[\{w_F(1+w_M)/(1+w_F)\} - w_M(1+w_F)/(1+w_F)] + V_E R w_M}{1 + (1-R)w_M} \quad \cdots(1.2.9)$$

$$\text{(溶媒基準)} \quad P_{\text{hyd}} = \frac{FR(w_F - w_M)/(1+w_F) + V_E R w_M}{1 + (1-R)w_M} \quad \cdots(1.2.10)$$

## 1. 3 蒸発水量

結晶収量  $P_c$  ( $P_{anh}$  または  $P_{hyd}$ ) と蒸発量  $V_E$  の関係式を別途導出し、結晶収量式との連立方程式を解く。結晶缶内の最大懸濁率  $(1-\varepsilon)_{max}$  [-] は、次式で表される。

$$(1-\varepsilon)_{max} = \frac{(W_s + P_c)/\rho_c}{M/\rho + (W_s + P_c)/\rho_c} \quad [(1-\varepsilon)_{max}=0.25\sim 0.40] \quad \cdots(1.3.1)$$

ただし、 $P_c$  は水和物または無水物の結晶収量 ( $P_{anh}$  または  $P_{hyd}$ ) [kg/s]。

無水物の全物質収支式を用いて  $M$  を消去すると、無水物の結晶収量  $P_{anh}$  は次式のように導かれる。

$$(1-\varepsilon)_{max} = \frac{(W_s + P_{anh})/\rho_c}{(F - P_{anh} - V_E)/\rho + (W_s + P_{anh})/\rho_c} \quad \cdots(1.3.2)$$

$$(1-\varepsilon)_{max} = \frac{W_s + P_{anh}}{(F - P_{anh} - V_E)(\rho_c/\rho) + (W_s + P_{anh})} \quad \cdots(1.3.3)$$

$$[(F - P_{anh} - V_E)(\rho_c/\rho) + (W_s + P_{anh})](1-\varepsilon)_{max} = W_s + P_{anh} \quad \cdots(1.3.4)$$

$$(F - P_{anh} - V_E)(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} + (W_s + P_{anh})(1-\varepsilon)_{max} = W_s + P_{anh} \quad \cdots(1.3.5)$$

$$(F - V_E)(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} - P_{anh}(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} + W_s(1-\varepsilon)_{max} + P_{anh}(1-\varepsilon)_{max} = W_s + P_{anh} \quad \cdots(1.3.6)$$

$$-P_{anh}(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} + P_{anh}(1-\varepsilon)_{max} - P_{anh} = W_s - W_s(1-\varepsilon)_{max} - (F - V_E)(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} \quad \cdots(1.3.7)$$

$$P_{anh}[(1-\varepsilon)_{max} - (\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} - 1] = W_s[1 - (1-\varepsilon)_{max}] - (F - V_E)(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} \quad \cdots(1.3.8)$$

$$P_{anh} = \frac{W_s[1 - (1-\varepsilon)_{max}] - (F - V_E)(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max}}{(1-\varepsilon)_{max}[1 - (\rho_c/\rho)] - 1} \quad \cdots(1.3.9)$$

$$P_{anh} = \frac{(F - V_E)(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} - W_s[1 - (1-\varepsilon)_{max}]}{1 - [1 - (\rho_c/\rho)](1-\varepsilon)_{max}} \quad \cdots(1.3.10)$$

$$P_{anh} = \frac{(F - V_E)(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max} - W_s\varepsilon_{min}}{\varepsilon_{min} + (\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max}} \quad [\varepsilon_{min} \equiv 1 - (1-\varepsilon)_{max}] \quad \cdots(1.3.11)$$

$$P_{anh} = \frac{(F - V_E) - W_s[\varepsilon_{min}/\{(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max}\}]}{[\varepsilon_{min}/\{(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max}\}] + 1} \quad \cdots(1.3.12)$$

$$P_{anh} = \frac{F - V_E - W_s X}{1 + X} \quad \cdots(1.3.13)$$

$$X \equiv \frac{\varepsilon_{min}}{(\rho_c/\rho)(1-\varepsilon)_{max}} = \frac{\rho\varepsilon_{min}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{max}} \quad \cdots(1.3.14)$$

$X$  は、懸濁液に含まれる溶液と結晶の質量分率比を表す。

収支式で導いた  $P_{anh}$  を上式に代入すると、無水物系における蒸発水量  $V_E$  [kg/s] を得る。

$$F\left(\frac{w_F - w_M}{1 + w_F}\right) + V_E w_M = \frac{F - V_E - W_s X}{1 + X} \quad \cdots(1.3.15)$$

$$V_E\left(w_M + \frac{1}{1 + X}\right) = \frac{F - W_s X}{1 + X} - F\left(\frac{w_F - w_M}{1 + w_F}\right) \quad \cdots(1.3.16)$$

$$V_E\left(w_M + \frac{1}{1 + X}\right) = F\left(\frac{1}{1 + X} - \frac{w_F - w_M}{1 + w_F}\right) - \frac{W_s X}{1 + X} \quad \cdots(1.3.17)$$

$$V_E = \frac{F[Y - (w_F - w_M)/(1 + w_F)] - W_s XY}{w_M + Y} \quad \cdots(1.3.18)$$

$$Y \equiv \frac{1}{1+X} = \frac{1}{1 + \frac{\rho\varepsilon_{\min}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max}}} = \frac{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max} + \rho\varepsilon_{\min}} = \frac{\rho_c V_{sl}(1-\varepsilon)_{\max}}{\rho_c V_{sl}(1-\varepsilon)_{\max} + \rho V_{sl}\varepsilon_{\min}} \quad \cdots(1.3.19)$$

$Y$ は、懸濁液に含まれる結晶の質量分率を表す。

$$XY = \frac{\rho\varepsilon_{\min}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max}} \left[ \frac{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max} + \rho\varepsilon_{\min}} \right] = \frac{\rho\varepsilon_{\min}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max} + \rho\varepsilon_{\min}} = 1 - Y \quad \cdots(1.3.20)$$

$XY$ は、懸濁液に含まれる溶液の質量分率を表す。

$$V_E = \frac{F[Y - (w_F - w_M)/(1 + w_F)] - W_s(1 - Y)}{w_M + Y} \left[ Y = \frac{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max} + \rho\varepsilon_{\min}} \right] \text{ (anhydrate)} \quad \cdots(1.3.21)$$

製品結晶が水和物の場合は、上で導いた  $P_{anh}$  の式を  $P_{hyd}$  に置き換えて水和物の結晶収量式  $P_{hyd}$  に代入すると、水和物系における蒸発水量  $V_E$  [kg/s]を得る。

$$P_{hyd} = \frac{F - V_E - W_s X}{1 + X} \left[ X \equiv \frac{\rho\varepsilon_{\min}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max}} \right] \quad \cdots(1.3.22)$$

$$\frac{FR(w_F - w_M) + V_E R w_M (1 + w_F)}{(1 + w_F)[1 + (1 - R)w_M]} = \frac{F - V_E - W_s X}{1 + X} \quad \cdots(1.3.23)$$

$$\frac{FR(w_F - w_M)}{(1 + w_F)[1 + (1 - R)w_M]} + \frac{V_E R w_M}{1 + (1 - R)w_M} = \frac{F - W_s X}{1 + X} - \frac{V_E}{1 + X} \quad \cdots(1.3.24)$$

$$\left[ \frac{R w_M}{1 + (1 - R)w_M} + \frac{1}{1 + X} \right] V_E = \frac{F - W_s X}{1 + X} - \frac{FR(w_F - w_M)}{(1 + w_F)[1 + (1 - R)w_M]} \quad \cdots(1.3.25)$$

$$(\alpha + Y)V_E = (FY - W_s XY) - \alpha F \left( \frac{w_F - w_M}{1 + w_F} \right) \left[ Y \equiv \frac{1}{1 + X}, XY \equiv 1 - Y \right] \quad \cdots(1.3.26)$$

$$V_E = \frac{F[Y - \alpha(w_F - w_M)/(1 + w_F)] - W_s(1 - Y)}{\alpha + Y} \left[ Y = \frac{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max}}{\rho_c(1-\varepsilon)_{\max} + \rho\varepsilon_{\min}}, \alpha \equiv \frac{R w_M}{1 + (1 - R)w_M} \right] \text{ (hydrate)} \quad \cdots(1.3.27)$$

## 2. 熱収支 [文献 1, 2]

### 2. 1 伝熱量

原料溶液、種晶、晶析後の母液、結晶、蒸発水の比エンタルピーをそれぞれ  $i_F$ 、 $i_{sd}$ 、 $i_M$ 、 $i_P$ 、 $i_V$  [J/kg]、スチーム側から原料溶液側への伝熱量を  $Q_h$  [J/s]とすると、コイルを除く結晶缶周りの熱収支式は、次式で表される。

$$F i_F + W_s i_P + Q_h = M i_M + W_s i_P + P_c i_P + V_E i_V \quad [i_{sd} \doteq i_P] \quad \cdots(2.1.1)$$

ただし、 $P_c$ は無水物または水和物の結晶収量[kg/s]。

比エンタルピー差( $i_V - i_M$ )、( $i_M - i_F$ )、( $i_M - i_P$ )は、溶液と溶媒の比エンタルピーを等しいと仮定して、次式で表される。

$$i_V - i_M = \lambda_V \quad \cdots(2.1.2)$$

$$i_M - i_F = C_p(T_b - T_0) \quad \cdots(2.1.3)$$

$$i_M - i_P = \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(2.1.4)$$

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]、 $T_b$  は原料溶液の最終温度(沸点)[K]、 $\Delta H_{\text{crys}}$  は晶析熱[J/kg]、 $\lambda_V$  は水の蒸発潜熱[J/kg]。

$i_V$ 、 $i_F$ 、 $i_M$  は、それぞれ次式のようになる。

$$i_V = i_M + \lambda_V = (i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + \lambda_V \quad \cdots(2.1.5)$$

$$i_F = i_M - C_p(T_b - T_0) = (i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - C_p(T_b - T_0) \quad \cdots(2.1.6)$$

$$i_M = i_P + \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(2.1.7)$$

上式を熱収支式に代入し、全物質収支式を用いて  $M$  を消去すると、所要伝熱量  $Q_h$  [J/s] を得る。

$$F[(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - C_p(T_b - T_0)] + Q_h = M(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P + V_E [(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + \lambda_V] \quad \cdots(2.1.8)$$

$$Q_h = (F - P_c - V_E)(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P + V_E [(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + \lambda_V] - F[(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - C_p(T_b - T_0)] \quad \cdots(2.1.9)$$

$$Q_h = F(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - P_c(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - V_E(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P + V_E(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + V_E \lambda_V - F(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + F C_p(T_b - T_0) \quad \cdots(2.1.10)$$

$$\boxed{Q_h = F C_p(T_b - T_0) + V_E \lambda_V - P_c \Delta H_{\text{crys}}} \quad \cdots(2.1.11)$$

## 2. 2 スチーム流量

コイル内を流れるスチームと凝縮水の流量および比エンタルピーをそれぞれ  $S$  [kg/s]、 $E$  [kg/s]、 $i_S$  [J/kg]、 $i_E$  [J/kg] とするとき、コイルを含む結晶缶周りの熱収支式は、次式で表される。

$$F i_F + W_s i_{sd} + S i_S = M i_M + W_s i_{sd} + P_c i_P + V_E i_V + E i_E \quad \cdots(2.2.1)$$

比エンタルピーの関係式は、次式で表される。

$$i_V = i_M + \lambda_V = (i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + \lambda_V \quad \cdots(2.2.2)$$

$$i_F = i_M - C_p(T_b - T_0) = (i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - C_p(T_b - T_0) \quad \cdots(2.2.3)$$

$$i_M = i_P + \Delta H_{\text{crys}} \quad \cdots(2.2.4)$$

$$i_S \approx i_E + \lambda_S \quad \cdots(2.2.5)$$

ただし、 $\lambda_S$  はスチームの蒸発潜熱[J/kg]、 $\lambda_V$  は水の蒸発潜熱[J/kg]。

比エンタルピーの式を熱収支式に代入し、スチームと凝縮水の流量を等置すると、次式のようになる。

$$F[(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - C_p(T_b - T_0)] + S(i_E + \lambda_S) = M(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + P_c i_P + V_E [(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) + \lambda_V] + E i_E \quad \cdots(2.2.6)$$

$$(F - V_E - M)(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - F C_p(T_b - T_0) + S(i_E + \lambda_S) = P_c i_P + V_E \lambda_V + S i_E \quad [E=S] \quad \cdots(2.2.7)$$

$$(F - V_E - M)(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - F C_p(T_b - T_0) + S \lambda_S = P_c i_P + V_E \lambda_V \quad \cdots(2.2.8)$$

全物質収支式を用いて  $M$  を消去すると、スチーム流量  $S$  [kg/s] を得る。

$$[F - V_E - (F - P_c - V_E)](i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - F C_p(T_b - T_0) + S \lambda_S = P_c i_P + V_E \lambda_V \quad \cdots(2.2.9)$$

$$P_c(i_P + \Delta H_{\text{crys}}) - F C_p(T_b - T_0) + S \lambda_S = P_c i_P + V_E \lambda_V \quad \cdots(2.2.10)$$

$$P_c \Delta H_{\text{crys}} - F C_p(T_b - T_0) + S \lambda_S = V_E \lambda_V \quad \cdots(2.2.11)$$

$$\boxed{S = \frac{F C_p(T_b - T_0) + V_E \lambda_V - P_c \Delta H_{\text{crys}}}{\lambda_S}} \quad \cdots(2.2.12)$$

$\lambda_S$  値と  $\lambda_V$  値は、蒸発潜熱曲線より読み取る。

## 2. 3 沸点上昇

液体の表面では、分子の蒸発と凝縮が起こっており、一定温度で一定の蒸気圧を示す。蒸気圧の温度依存性は、蒸気圧曲線で整理される。純水に不揮発性物質としての溶質を溶存させると、蒸気圧が低下するため、水の沸点が上昇する。いま、純水の沸点が  $T_w$  [°C] であるとき、溶質溶存下における水溶液の沸点  $T_b$  [K] は、沸点上昇  $T_{BPR}$  [°C] を用いて次式で表される。(B.P.R. は、Boiling Pressure Rising の略。)

$$T_b = T_w + T_{BPR} \quad \dots(2.3.1)$$

純水の沸点と水溶液の沸点の間には比例関係が成り立つ。これを溶質濃度ごとに整理した Dühring(デューリング)線図を用いることで、沸点上昇  $T_{BPR}$  を図上で読み取ることができる。なお、沸点上昇  $T_{BPR}$  は、液深(えきしん)の影響を受ける。すなわち、伝熱面が液面よりも距離  $h$  だけ離れているとき、液面上の操作圧  $p$  よりも水圧  $\Delta p = \rho gh$  だけ圧力が増大する。

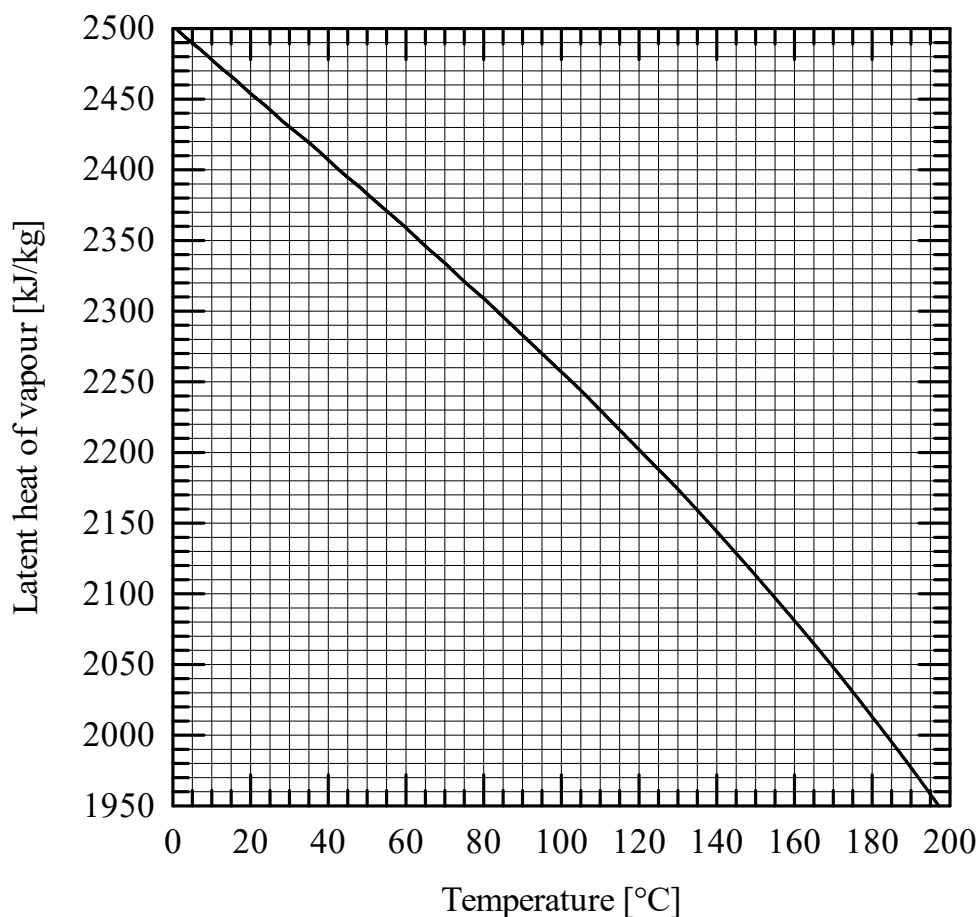


図 2.3.1 蒸発潜熱曲線 [文献 3]

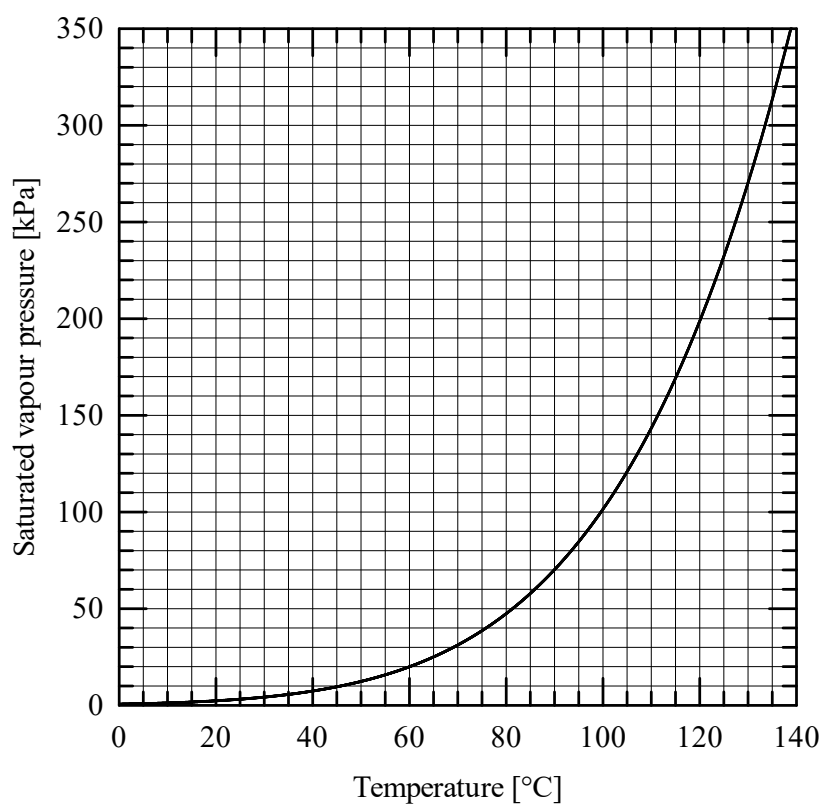


図 2.3.2 水の蒸気圧曲線 [文献 3]

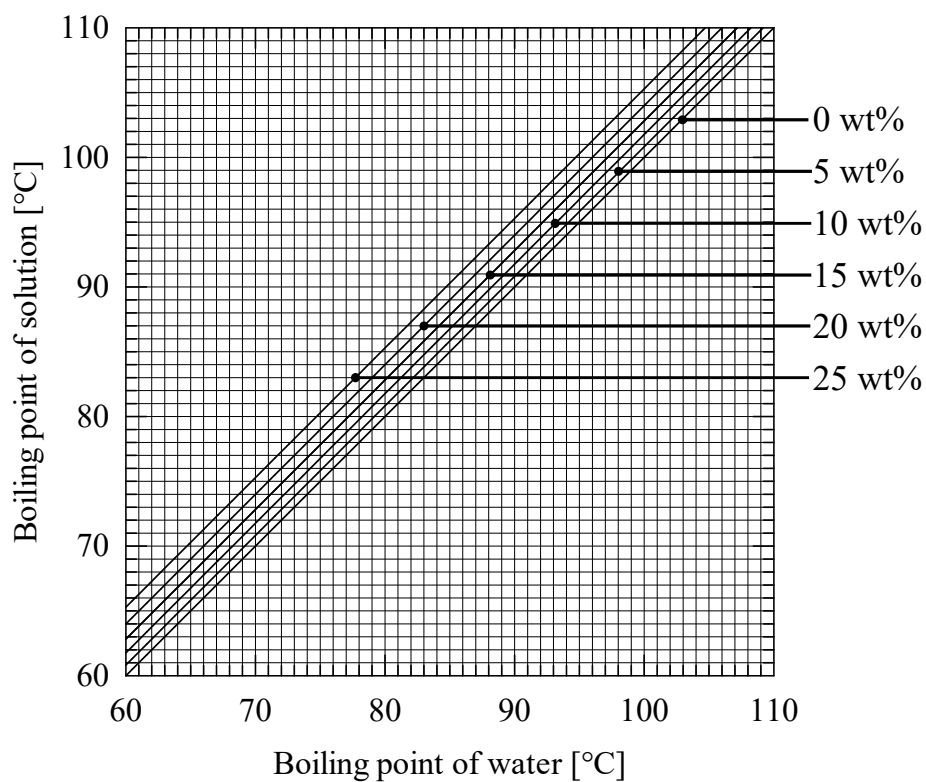


図 2.3.3 食塩水のデューリング線図 [文献 4]

- 
- ①操作圧と水圧の和  $p + \Delta p$  における純水の沸点  $T_w$  を蒸気圧曲線より読み取る。  
 ②純水の沸点  $T_w$  と溶液基準の溶質濃度[wt%]より水溶液の沸点  $T_b$  をデューリング線図より読み取る。  
 ③沸点上昇  $T_{BPR} = T_b - T_w$  を計算する。
- 

### 3. 個数収支[文献 5, 6]

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

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

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

$$\{n_{IN}Q\Delta L\Delta t\} - \{n_{OUT}Q\Delta L\Delta t\} + \{n(L)GV\Delta t\} - \{n(L + \Delta L)GV\Delta t\} = 0 \quad \cdots(3.1)$$

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

式(3.1)の第 1・2 項は製品流での個数収支、第 3・4 項は成長流での個数収支を表している。右辺は、結晶個数の時間変化量=0、すなわち定常状態であることを表している。ここで、仮定 (イ) より  $n_{IN}=0$ 。さらに、装置内は完全混合であることから  $n_{OUT}=n(L)$ 。したがって、個数収支式は次式のように導かれる。

$$[0 - n(L)Q\Delta L\Delta t] + [n(L)GV\Delta t - n(L + \Delta L)GV\Delta t] = 0 \quad \cdots(3.2)$$

$$-n(L)Q\Delta L\Delta t + (GV\Delta t)\{n(L) - n(L + \Delta L)\} = 0 \quad \cdots(3.3)$$

$$\frac{GV\Delta t[n(L) - n(L + \Delta L)]}{V\Delta L\Delta t} - \frac{Q\Delta L\Delta t n(L)}{V\Delta L\Delta t} = 0 \quad \cdots(3.4)$$

$$G \frac{n(L + \Delta L) - n(L)}{\Delta L} + \frac{Q}{V} n(L) = 0 \quad \cdots(3.5)$$

$$G \frac{n(L + \Delta L) - n(L)}{\Delta L} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \left[ \tau \equiv \frac{V}{Q} \right] \quad \cdots(3.6)$$

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

$$G \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \left[ \frac{dn(L)}{dL} \equiv \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{n(L + \Delta L) - n(L)}{\Delta L} \right] \quad \cdots(3.7)$$

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



$$\int_{n_0}^n \frac{dn(L)}{n(L)} = -\frac{1}{G\tau} \int_0^L dL \quad \cdots(3.8)$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{L}{G\tau} \quad \cdots(3.9)$$

$$\boxed{n = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right)} \quad \cdots(3.10)$$

上式の両辺で対数をとると、次式のようになる。

$$\ln n(L) = \ln n_0 - \frac{L}{G\tau} \quad \cdots(3.11)$$

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

$$n_0 = \left(\frac{dN}{dL}\right)_{L=0} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{L=0} \left(\frac{dt}{dL}\right)_{L=0} = \frac{B_0}{G} \quad \cdots(3.12)$$

表 3.1 完全混合槽型連続晶析装置における粒径分布解析 [文献 7]

粒径範囲 [ $\mu\text{m}$ ]	ふるい目開き $\Delta L$ [ $\mu\text{m}$ ]	ふるい目径 $L$ [ $\mu\text{m}$ ]	結晶重量 $\Delta W$ [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	個数密度 $n$ [ $\#/(\text{m}^3 \cdot \mu\text{m})$ ]	対数個数密度 $\ln n$
>710	—	—	—	—	—
710—500	210	605	12.0	$3.10 \times 10^5$	12.6
500—355	145	428	27.2	$2.87 \times 10^6$	14.9
355—250	105	303	42.7	$1.75 \times 10^7$	16.7
250—180	70	215	31.5	$5.43 \times 10^7$	17.8
180—125	55	153	16.9	$1.03 \times 10^8$	18.4
125—90	35	108	7.5	$2.04 \times 10^8$	19.1
90—63	27	77	2.8	$2.72 \times 10^8$	19.4
<63	63	31.5	1.2	$7.31 \times 10^8$	20.4

ふるい分け法により粒径分布を解析した場合の結晶個数密度  $n$  [ $\#/(\text{m}^3 \cdot \mu\text{m})$ ] は、次式で与えられる。

$$n(L) = \frac{\Delta W}{\phi_v \rho_c L^3 \Delta L} \quad \cdots(3.13)$$

ただし、 $\Delta W$  は単位液量あたりのふるい上の結晶重量 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]、 $\Delta L$  はふるい目開き [ $\mu\text{m}$ ]、 $\phi_v$  は体積形状係数 [—]、 $\rho_c$  は結晶密度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]。

$\ln n$  を  $L$  に対して点綴し、線形近似式に当てはめると、次式を得る。

$$\ln n = 20.58 - 0.0132 L \quad \cdots(3.14)$$

滞留時間を 15 分と仮定する。傾きより線成長速度  $G$  が求まる。

$$-\frac{1}{G\tau} = -0.0132 \quad \cdots(3.15)$$

$$G = \frac{1}{0.0132 \times (15 \times 60)} = 8.41 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{s} = 8.4 \times 10^{-8} \text{m}/\text{s} \quad \cdots(3.16)$$

切片より核発生個数  $n_0$  が求まる。

$$\ln n_0 = 20.58 \quad \cdots(3.17)$$

$$n_0 = e^{20.58} \# / (\text{m}^3 \cdot \mu\text{m}) = e^{20.58} \times 10^6 \# / \text{m}^4 \quad \cdots(3.18)$$

$n_0$  の式に代入し、 $G$  の値を用いると、核発生速度  $B_0$  が求まる。

$$e^{20.58} \times 10^6 = \frac{B_0}{8.41 \times 10^{-8}} \quad \cdots(3.19)$$

$$B_0 = (8.41 \times 10^{-8}) \times (e^{20.58} \times 10^6) = 7.3 \times 10^7 \# / (\text{m}^3 \cdot \text{s}) \quad \cdots(3.20)$$

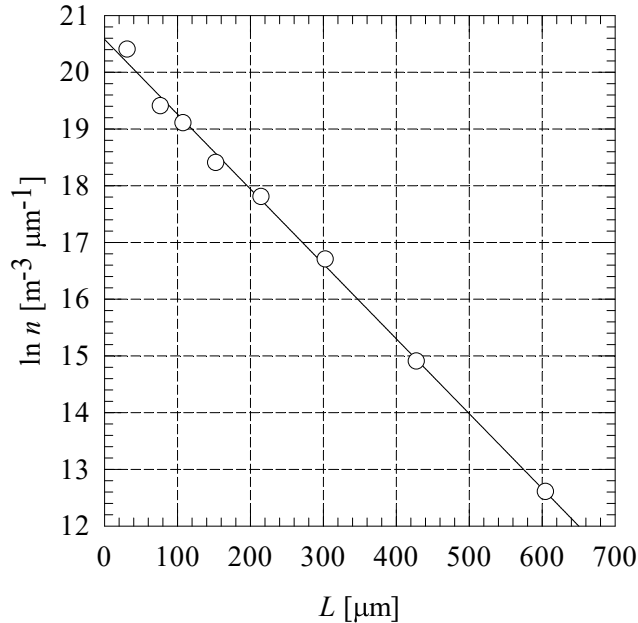


図 3.2 個数密度プロット

次に、仮定 (エ) を外して成長速度の粒径依存性を考慮する。線成長速度  $G$  は粒径  $L$  の関数  $G(L)$  で表される。すなわち、最初の個数収支式は次式の通りとなる。

$$[0 - n(L)Q\Delta L\Delta t] + [n(L)G(L)V\Delta t - n(L + \Delta L)G(L + \Delta L)V\Delta t] = 0 \quad \cdots(3.21)$$

$$-n(L)Q\Delta L\Delta t + V\Delta t[n(L)G(L) - n(L + \Delta L)G(L + \Delta L)] = 0 \quad \cdots(3.22)$$

$$\frac{V\Delta t[n(L)G(L) - n(L + \Delta L)G(L + \Delta L)]}{V\Delta L\Delta t} - \frac{Q\Delta L\Delta t n(L)}{V\Delta L\Delta t} = 0 \quad \cdots(3.23)$$

$$\frac{n(L + \Delta L)G(L + \Delta L) - n(L)G(L)}{\Delta L} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \left[ \tau \equiv \frac{V}{Q} \right] \quad \cdots(3.24)$$

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

$$\frac{dn(L)G(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \left[ \frac{dn(L)G(L)}{dL} \equiv \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{n(L + \Delta L)G(L + \Delta L) - n(L)G(L)}{\Delta L} \right] \quad \cdots(3.25)$$

$$n(L) \frac{dG(L)}{dL} + G(L) \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \cdots(3.26)$$

成長速度の粒径依存性については、次の Abegg 式(ASL 式)が簡便である。[文献 8]

$$G(L) = G_0(1 + \gamma L)^b \left[ \gamma \equiv \frac{1}{G_0\tau}, b < 1 \right] \quad \cdots(3.27)$$

ただし、 $G_0$ 、 $\gamma$ 、 $b$  は定数。

先の式に代入する。

$$n(L) \frac{d}{dL} [G_0(1 + \gamma L)^b] + G_0(1 + \gamma L)^b \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \cdots(3.28)$$

$$n(L)G_0b(1 + \gamma L)^{b-1} \frac{d(1 + \gamma L)}{dL} + G_0(1 + \gamma L)^b \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \cdots(3.29)$$

$$n(L)G_0b(1 + \gamma L)^{b-1} \gamma + G_0(1 + \gamma L)^b \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \cdots(3.30)$$

$$\frac{n(L)G_0b(1 + \gamma L)^{b-1}}{G_0\tau} + G_0(1 + \gamma L)^b \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \left[ \gamma \equiv \frac{1}{G_0\tau} \right] \quad \cdots(3.31)$$

$$\frac{n(L)}{\tau} b(1 + \gamma L)^{b-1} + G_0(1 + \gamma L)^b \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad \cdots(3.32)$$

$$G_0(1 + \gamma L)^b \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} [1 + b(1 + \gamma L)^{b-1}] = 0 \quad \cdots(3.33)$$

$$\frac{dn(L)}{n(L)} = -\frac{1}{G_0\tau} (1 + \gamma L)^{-b} [1 + b(1 + \gamma L)^{b-1}] dL \quad \cdots(3.34)$$

$$\frac{dn(L)}{n(L)} = -\gamma (1 + \gamma L)^{-b} [1 + b(1 + \gamma L)^{b-1}] dL \left[ \gamma \equiv \frac{1}{G_0\tau} \right] \quad \cdots(3.35)$$

$1 + \gamma L = Y$  において変数変換する。

$$\frac{dY}{dL} = \frac{d}{dL} (1 + \gamma L) = \gamma \quad \cdots(3.36)$$

$$dL = \frac{1}{\gamma} dY \quad \cdots(3.37)$$

先の式に代入する。

$$\frac{dn(L)}{n(L)} = -\gamma Y^{-b} (1 + bY^{b-1}) \frac{dY}{\gamma} \quad \cdots(3.38)$$

$$\frac{dn(L)}{n(L)} = -Y^{-b} dY - bY^{-1} dY \quad \cdots(3.39)$$

$L=0$  のとき  $n(L)=n_0$ 、 $L=L$  のとき  $n(L)=n$  の下で上式を積分する。このとき、 $L=0$  から  $L=L$  までの積分区間は、 $Y=1$  から  $Y=1+\gamma L$  までに変更される。積分して整理すると、成長速度の粒径依存性を考慮した個数基準の理論粒径分布式を得る。

$$\int_{n_0}^n \frac{dn(L)}{n(L)} = -\int_1^{1+\gamma L} Y^{-b} dY - b \int_1^{1+\gamma L} Y^{-1} dY \quad \cdots(3.40)$$

$$[\ln n(L)]_{n_0}^n = -\left[ \frac{Y^{1-b}}{1-b} \right]_1^{1+\gamma L} - b [\ln Y]_1^{1+\gamma L} \quad \cdots(3.41)$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{(1+\gamma L)^{1-b} - 1}{1-b} - b[\ln(1+\gamma L) - 0] \quad \cdots(3.42)$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = \ln \left[ \exp \left[ -\frac{(1+\gamma L)^{1-b} - 1}{1-b} \right] \right] + \ln(1+\gamma L)^{-b} \quad \cdots(3.43)$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = \ln \left[ (1+\gamma L)^{-b} \exp \left[ -\frac{(1+\gamma L)^{1-b} - 1}{1-b} \right] \right] \quad \cdots(3.44)$$

$$\frac{n}{n_0} = (1+\gamma L)^{-b} \exp \left[ -\frac{(1+\gamma L)^{1-b} - 1}{1-b} \right] \quad \cdots(3.45)$$

$$\boxed{n(L) = n_0(1+\gamma L)^{-b} \exp \left[ -\frac{1-(1+\gamma L)^{1-b}}{1-b} \right]} \quad \cdots(3.46)$$

## 4. 粒径分布

### 4. 1 モーメント法[文献 9, 10]

平均結晶個数密度  $\bar{n}(L)$  [#/(m<sup>3</sup>·m)] は、粒径幅  $\Delta L$  [m] に含まれる単位液体積あたりの結晶個数  $\Delta N(L)$  [#m<sup>3</sup>] で定義される。

$$\bar{n}(L) = \frac{\Delta N(L)}{\Delta L} \left[ = \frac{N(L+\Delta L) - N(L)}{(L+\Delta L) - L} \right] \quad \cdots(4.1.1)$$

粒径幅  $\Delta L$  [m] を無限小とすることで、個数基準の分布密度関数である結晶個数密度  $n(L)$  [#m<sup>4</sup>] が導かれる。

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \bar{n}(L) = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N(L)}{\Delta L} = \frac{dN(L)}{dL} \left[ \equiv n(L) \right] \quad \cdots(4.1.2)$$

$$\boxed{n(L) = \frac{dN(L)}{dL}} \left[ N(L) \equiv \int_0^L n(L) dL \right] \quad \cdots(4.1.3)$$

ただし、 $N(L)$  は個数基準の積算ふるい下分布 [#m<sup>3</sup>]。

上式を積分すると、単位液体積あたりの全結晶個数  $N_T$  [#m<sup>3</sup>] を得る。

$$N_T = \int_0^\infty n(L) dL \quad \cdots(4.1.4)$$

質量基準の場合は、質量基準の分布密度関数  $m(L)$  [kg/m<sup>4</sup>] を用いて次式で表される。

$$\boxed{m(L) = \frac{d[\phi_v \rho_c L^3 n(L)]}{dL} = \frac{dM(L)}{dL}} \left[ M(L) \equiv \int_0^L m(L) dL \right] \quad \cdots(4.1.5)$$

ただし、 $M(L)$  は質量基準の積算ふるい下分布 [kg/m<sup>3</sup>]、 $\phi_v$  は体積形状係数[-]、 $\rho_c$  は結晶密度 [kg/m<sup>3</sup>]。

上式を積分すると、単位液体積あたりの全結晶重量 (懸濁密度)  $M_T$  [kg/m<sup>3</sup>] を得る。

$$M_T = \phi_v \rho_c \int_0^\infty L^3 n(L) dL \quad \cdots(4.1.6)$$

あるいは、単位液体積あたりの全結晶体積  $V_T$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]を得る。

$$V_T = \phi_V \int_0^\infty L^3 n(L) dL \quad \cdots(4.1.7)$$

長さ基準、面積基準の場合も同様にして、結晶個数密度  $n(L)$  [ $\#/\text{m}^4$ ]を用いて表すことができる。

$$L_T = \int_0^\infty L n(L) dL \quad \cdots(4.1.8)$$

$$A_T = \phi_S \int_0^\infty L^2 n(L) dL \quad \cdots(4.1.9)$$

ただし、 $L_T$ は全結晶長さ [ $\text{m}/\text{m}^3$ ]、 $A_T$ は全結晶表面積 [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]、 $\phi_S$ は表面積形状係数[-]。

$j$  次の粒径分布モーメント  $m_j$  [ $\text{m}^j/\text{m}^3$ ]は、次式で表される。

$$m_j = \int_0^\infty L^j n(L) dL \quad \cdots(4.1.10)$$

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

加重平均径は、代表粒径  $L$  に重み(個数や質量などの割合)を乗じた量の積分値で表される。各基準に対する加重平均径を下表に整理する。

表 4.1.1 加重平均径

次数	0	1	2	3	
基準	個数	長さ	面積	体積	質量
重み(割合)	$\frac{n(L)}{\int_0^\infty n(L) dL}$	$\frac{Ln(L)}{\int_0^\infty Ln(L) dL}$	$\frac{\phi_S L^2 n(L)}{\phi_S \int_0^\infty L^2 n(L) dL}$	$\frac{\phi_V L^3 n(L)}{\phi_V \int_0^\infty L^3 n(L) dL}$	$\frac{\phi_V \rho_c L^3 n(L)}{\phi_V \rho_c \int_0^\infty L^3 n(L) dL}$
加重平均径	$L_{1,0} = \frac{\int_0^\infty Ln(L) dL}{\int_0^\infty n(L) dL}$ (個数平均径)	$L_{2,1} = \frac{\int_0^\infty L^2 n(L) dL}{\int_0^\infty Ln(L) dL}$ (長さ平均径)	$L_{3,2} = \frac{\int_0^\infty L^3 n(L) dL}{\int_0^\infty L^2 n(L) dL}$ (面積平均径)	$L_{4,3} = \frac{\int_0^\infty L^4 n(L) dL}{\int_0^\infty L^3 n(L) dL}$ (体積平均径)	

粒径分布幅の評価には、変動係数  $CV$  [-]を用いる。

$$CV \equiv \frac{\sigma}{\bar{L}} \quad \cdots(4.1.11)$$

ただし、 $\sigma$ は標準偏差[m]、 $\bar{L}$ は平均粒径[m]。

個数基準の標準偏差  $\sigma_0$  [m]は、次式で定義される。

$$\sigma_0 \equiv \sqrt{\frac{\int_0^\infty (L - \bar{L})^2 n(L) dL}{\int_0^\infty n(L) dL}} \quad \cdots(4.1.12)$$

平均粒径  $\bar{L}$  を個数平均径  $L_{1,0}(=m_1/m_0)$ と定義すると、上式は粒径分布のモーメント  $m_j$ を用いて次式のように導かれる。

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{\int_0^\infty (L^2 - 2L\bar{L} + \bar{L}^2)n(L)dL}{\int_0^\infty n(L)dL}} \quad \cdots(4.1.13)$$

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{m_2 - 2m_1(m_1/m_0) + m_0(m_1/m_0)^2}{m_0}} \quad \left[ \bar{L} \equiv L_{1,0} = \frac{m_1}{m_0} \right] \quad \cdots(4.1.14)$$

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{m_2 - 2m_1^2/m_0 + m_1^2/m_0}{m_0}} \quad \cdots(4.1.15)$$

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{m_0m_2 - m_1^2}{m_0^2}} \quad \cdots(4.1.16)$$

CVの定義式に代入すると、個数基準の変動係数  $CV_0$  を得る。

$$CV_0 = \frac{\sqrt{\frac{m_0m_2 - m_1^2}{m_0^2}}}{m_1/m_0} = \sqrt{\frac{m_0m_2}{m_1^2} - 1} \quad \cdots(4.1.17)$$

$$CV_0 = \sqrt{\frac{m_0m_2}{m_1^2} - 1} \quad \cdots(4.1.18)$$

同様にして、質量基準の標準偏差  $\sigma_3$  [m]は、次式で定義される。

$$\sigma_3 \equiv \sqrt{\frac{\int_0^\infty (L - \bar{L})^2 (\phi_V \rho_c L^3) n(L) dL}{\int_0^\infty (\phi_V \rho_c L^3) n(L) dL}} \quad \cdots(4.1.19)$$

平均粒径  $\bar{L}$  を体積平均径  $L_{4,3}(=m_4/m_3)$  と定義すると、上式は粒径分布のモーメント  $m_j$  を用いて次式のように導かれる。

$$\sigma_3 = \sqrt{\frac{\int_0^\infty (L^5 - 2L^4\bar{L} + L^3\bar{L}^2)n(L)dL}{\int_0^\infty L^3n(L)dL}} \quad \cdots(4.1.20)$$

$$\sigma_3 = \sqrt{\frac{m_5 - 2m_4(m_4/m_3) + m_3(m_4/m_3)^2}{m_3}} \quad \left[ \bar{L} \equiv L_{4,3} = \frac{m_4}{m_3} \right] \quad \cdots(4.1.21)$$

$$\sigma_3 = \sqrt{\frac{m_5 - 2m_4^2/m_3 + m_4^2/m_3}{m_3}} \quad \cdots(4.1.22)$$

$$\sigma_3 = \sqrt{\frac{m_3m_5 - m_4^2}{m_3^2}} \quad \cdots(4.1.23)$$

CV の定義式に代入すると、質量基準の変動係数  $CV_3$  を得る。

$$CV_3 = \frac{\sqrt{\frac{m_3 m_5 - m_4^2}{m_3^2}}}{m_4/m_3} = \sqrt{\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1} \quad \cdots(4.1.24)$$

$$CV_3 = \sqrt{\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1} \quad \cdots(4.1.25)$$

$j$  次の変動係数  $CV_j$  は、次式で表される。

$$CV_j = \sqrt{\frac{m_j m_{j+2}}{m_{j+1}^2} - 1} \quad \left[ \bar{L} \equiv L_{j+1,j} = \frac{m_{j+1}}{m_j} \right] \quad \cdots(4.1.26)$$

## 4. 2 個数基準分布

個数基準の積算ふるい下分布  $U_0(L)$  [-] は、次式で定義される。

$$U_0(L) \equiv \frac{N(L)}{N_T} = \frac{\int_0^L n(L) dL}{\int_0^\infty n(L) dL} = \frac{\int_0^L n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL}{\int_0^\infty n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL} \quad \cdots(4.2.1)$$

無次元粒径  $X$  [-] を導入して変数変換する。

$$X \equiv \frac{L}{G\tau} \quad \cdots(4.2.2)$$

$$\frac{dX}{dL} = \frac{1}{G\tau} \quad \cdots(4.2.3)$$

$$dL = (G\tau) dX \quad \cdots(4.2.4)$$

$L=0$  から  $L=L$  までの積分区間は、 $X=0$  から  $X=X$  までとなる。また、 $L=0$  から  $L=\infty$  までの積分区間は、 $X=0$  から  $X=\infty$  までとなる。

上の 3 式を  $U_0(L)$  の式に代入すると、MSMPR 連続晶析装置で得られる個数基準の理論無次元積算ふるい下分布  $U_0(X)$  [-] を得る。

$$U_0(X) = \frac{\int_0^X n_0 \exp(-X)(G\tau) dX}{\int_0^\infty n_0 \exp(-X)(G\tau) dX} = \frac{\int_0^X \exp(-X) dX}{\int_0^\infty \exp(-X) dX} \quad \left[ X \equiv \frac{L}{G\tau} \right] \quad \cdots(4.2.5)$$

$$U_0(X) = \frac{[-\exp(-X)]_0^X}{[-\exp(-X)]_0^\infty} = \frac{-\exp(-X) + 1}{0 + 1} = 1 - \exp(-X) \quad \cdots(4.2.6)$$

$$U_0(X) = 1 - \exp(-X) \quad \cdots(4.2.7)$$

上式において、 $U_0(X)=0.5$  を与える  $X$  が個数基準の無次元メジアン径  $X_{0,50}$  に相当する。上式の  $U_0(X)$  に 0.5 を代入し、 $X_{0,50}$  について解くと、MSMPR 連続晶析装置で得られる個数基準の理論メジアン径  $L_{0,50}$  を得る。

$$0.5 = 1 - \exp(-X_{0,50}) \quad \cdots(4.2.8)$$

$$X_{0,50} = 0.693 \quad \cdots(4.2.9)$$

$$\boxed{L_{0,50} = 0.693G\tau} \quad \cdots(4.2.10)$$

MSMPR 連続晶析装置で得られる個数基準の理論無次元頻度分布  $f_0(X)$  は、 $U_0(X)$  の式を用いて次式のように導かれる。

$$f_0(X) \equiv \frac{dU_0(X)}{dX} = \frac{d}{dX}[1 - \exp(-X)] = \exp(-X) \quad \cdots(4.2.11)$$

$$\boxed{f_0(X) = \exp(-X)} \quad \cdots(4.2.12)$$

上式の極大値を与える  $X$  が MSMPR 連続晶析装置で得られる個数基準の理論無次元モード径  $X_{0,m}$  に相当するが、上式が指数関数であることから極大値は存在しない。したがって、個数基準のモード径  $X_{0,m}$  および  $L_{0,m}$  は定義できない。(かりに上式を  $X$  で微分して極値を求めようとすると、発散する。)

$$\frac{df_0(X)}{dX} = \frac{d}{dX}[\exp(-X_{0,m})] = -\exp(-X_{0,m}) = 0 \quad \cdots(4.2.13)$$

$$X_{0,m} = \infty \quad \cdots(4.2.14)$$

$$L_{0,m} = \infty \quad \cdots(4.2.15)$$

個数平均径  $L_{1,0}$  は、次式のように求められる。

$$L_{1,0} \left[ \begin{array}{c} m_1 \\ m_0 \end{array} \right] = \frac{\int_0^\infty Ln_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL}{\int_0^\infty n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL} = \frac{\int_0^\infty Xn_0 \exp(-X)(G\tau)^2 dX}{\int_0^\infty n_0 \exp(-X)(G\tau) dX} = \frac{n_0(G\tau)^2 \int_0^\infty X \exp(-X) dX}{n_0(G\tau) \int_0^\infty \exp(-X) dX} \quad \cdots(4.2.16)$$

上式の分子の計算にあたっては、以下のようにして導かれる部分積分法を用いる。

$$[f(X)g(X)]' = f'(X)g(X) + f(X)g'(X) \quad \cdots(4.2.17)$$

$$f(X)g'(X) = [f(X)g(X)]' - f'(X)g(X) \quad \cdots(4.2.18)$$

$$\boxed{\int_0^\infty f(X)g'(X) dX = [f(X)g(X)]_0^\infty - \int_0^\infty f'(X)g(X) dX} \quad \cdots(4.2.19)$$

上式で  $f(X)=X$ 、 $g(X)'=\exp(-X)$  とそれぞれ置いて  $L_{1,0}$  式の部分積分を行うと、MSMPR 連続晶析装置で得られる理論個数平均径  $L_{1,0}$  を得る。

$$L_{1,0} = \frac{n_0(G\tau)^2}{n_0G\tau} \cdot \frac{[-X \exp(-X)]_0^\infty - \int_0^\infty 1 \cdot [-\exp(-X)] dX}{\int_0^\infty \exp(-X) dX} \quad \cdots(4.2.20)$$

$$L_{1,0} = \frac{n_0(G\tau)^2}{n_0G\tau} \cdot \frac{[-X \exp(-X)]_0^\infty + [-\exp(-X)]_0^\infty}{[-\exp(-X)]_0^\infty} \quad \cdots(4.2.21)$$

$$L_{1,0} = \frac{n_0(G\tau)^2}{n_0G\tau} \cdot \frac{[0+0] + [0+1]}{[0+1]} = \frac{n_0(G\tau)^2}{n_0G\tau} \left[ \begin{array}{c} m_1 \\ m_0 \end{array} \right] = G\tau \quad \cdots(4.2.22)$$

$$\boxed{L_{1,0} = G\tau} \quad \cdots(4.2.23)$$

以上より、0 次および 1 次の粒径分布モーメント  $m_0$  および  $m_1$  は、それぞれ次式で表される。



$$m_0 = n_0 G\tau \left[ = n_0 (G\tau) \int_0^\infty \exp(-X) dX \right] \quad \cdots(4.2.24)$$

$$m_1 = n_0 (G\tau)^2 \left[ = n_0 (G\tau)^2 \int_0^\infty X \exp(-X) dX \right] \quad \cdots(4.2.25)$$

個数基準の変動係数  $CV_0 [-]$  は、次式で与えられる。

$$CV_0 = \sqrt{\frac{m_0 m_2}{m_1^2} - 1} \quad \cdots(4.2.26)$$

2次モーメント  $m_2$  は、次式で表される。

$$m_2 = \int_0^\infty L^2 n(L) dL = \int_0^\infty L^2 n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL = n_0 (G\tau)^3 \int_0^\infty X^2 \exp(-X) dX \quad \cdots(4.2.26)$$

部分積分の定義式で  $f(X)=X^2$ 、 $g(X)'=\exp(-X)$  とそれぞれ置いて部分積分を行うと、次式のように導かれる。

$$m_2 = n_0 (G\tau)^3 \int_0^\infty X^2 \exp(-X) dX = n_0 (G\tau)^3 \left[ \left[ X^2 [-\exp(-X)] \right]_0^\infty - \int_0^\infty (2X) [-\exp(-X)] dX \right] \quad \cdots(4.2.27)$$

$$m_2 = n_0 (G\tau)^3 \left[ [0+0] + 2 \int_0^\infty X \exp(-X) dX \right] = n_0 (G\tau)^3 \left[ \frac{2m_1}{n_0 (G\tau)^2} \right] \quad \cdots(4.2.28)$$

$m_1$  の式を代入すると、2次の粒径分布モーメント  $m_2$  を得る。

$$m_2 = 2n_0 (G\tau)^3 \quad \cdots(4.2.29)$$

$CV_0$  の式に  $m_0$ 、 $m_1$ 、 $m_2$  の式を代入すると、MSMPR 連続晶析装置で得られる個数基準の理論変動係数  $CV_0 [-]$  を得る。

$$CV_0 = \sqrt{\frac{(n_0 G\tau) [2n_0 (G\tau)^3]}{[n_0 (G\tau)^2]^2} - 1} = \sqrt{2-1} = 1 \quad \cdots(4.2.30)$$

$$\boxed{CV_0 = 1 (100\%)} \quad \cdots(4.2.31)$$

### 4. 3 質量基準分布

質量基準の積算ふるい下分布  $U_3(L) [-]$  は、次式で定義される。

$$U_3(L) \equiv \frac{M(L)}{M_T} = \frac{\int_0^L \phi_V \rho_c L^3 n(L) dL}{\int_0^\infty \phi_V \rho_c L^3 n(L) dL} = \frac{\int_0^L (\phi_V \rho_c L^3) n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL}{\int_0^\infty (\phi_V \rho_c L^3) n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL} \quad \cdots(4.3.1)$$

無次元粒径  $X [-]$  を導入して変数変換する。

$$U_3(X) = \frac{\phi_V \rho_c n_0 \int_0^X (G\tau)^3 X^3 \exp(-X) (G\tau) dX}{\phi_V \rho_c n_0 \int_0^\infty (G\tau)^3 X^3 \exp(-X) (G\tau) dX} = \frac{\int_0^X X^3 \exp(-X) dX}{\int_0^\infty X^3 \exp(-X) dX} \quad \cdots(4.3.2)$$

部分積分の定義式で  $f(X)=X^3$ 、 $g(X)'=\exp(-X)$  と置いて部分積分を行う。

$$U_3(X) = \frac{\left[-X^3 \exp(-X)\right]_0^X - \int_0^X (3X^2)[- \exp(-X)]dX}{\left[-X^3 \exp(-X)\right]_0^\infty - \int_0^\infty (3X^2)[- \exp(-X)]dX} \quad \cdots(4.3.3)$$

$$U_3(X) = \frac{-X^3 \exp(-X) + 3 \int_0^X X^2 \exp(-X) dX}{3 \int_0^\infty X^2 \exp(-X) dX} \quad \cdots(4.3.4)$$

部分積分の定義式で  $f(X)=X^2$ 、 $g(X)'=\exp(-X)$  と置いて部分積分を行う。

$$U_3(X) = \frac{-X^3 \exp(-X) + 3 \left[ \left[-X^2 \exp(-X)\right]_0^X + 2 \int_0^X X \exp(-X) dX \right]}{3 \left[ \left[-X^2 \exp(-X)\right]_0^\infty + 2 \int_0^\infty X \exp(-X) dX \right]} \quad \cdots(4.3.5)$$

$$U_3(X) = \frac{-X^3 \exp(-X) + 3 \left[ -X^2 \exp(-X) + 2 \int_0^X X \exp(-X) dX \right]}{6 \int_0^\infty X \exp(-X) dX} \quad \cdots(4.3.6)$$

$$U_3(X) = \frac{-X^3 \exp(-X) - 3X^2 \exp(-X) + 6 \int_0^X X \exp(-X) dX}{6 \int_0^\infty X \exp(-X) dX} \quad \cdots(4.3.7)$$

部分積分の定義式で  $f(X)=X$ 、 $g(X)'=\exp(-X)$  と置いて部分積分を行うと、MSMPR 連続晶析装置で得られる質量基準の理論無次元積算ふるい下分布  $U_3(X)$  [-]を得る。

$$U_3(X) = \frac{-X^3 \exp(-X) - 3X^2 \exp(-X) + 6 \left[ \left[-X \exp(-X)\right]_0^X + \int_0^X \exp(-X) dX \right]}{6 \left[ \left[-X \exp(-X)\right]_0^\infty + \int_0^\infty \exp(-X) dX \right]} \quad \cdots(4.3.8)$$

$$U_3(X) = \frac{-X^3 \exp(-X) - 3X^2 \exp(-X) + 6 \left[ \left[-X \exp(-X)\right] - \left[\exp(-X) - 1\right] \right]}{6[0 + 1]} \quad \cdots(4.3.9)$$

$$U_3(X) = \frac{-X^3 \exp(-X) - 3X^2 \exp(-X) - 6X \exp(-X) - 6 \exp(-X) + 6}{6} \quad \cdots(4.3.10)$$

$$U_3(X) = \frac{6 - (X^3 + 3X^2 + 6X + 6) \exp(-X)}{6} \quad \cdots(4.3.11)$$

$$\boxed{U_3(X) = 1 - \left( 1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) \exp(-X)} \quad \cdots(4.3.12)$$

$U_3(X)$ の別解法について述べる。一般に次式が成り立つ。

$$\left[ \frac{f(X)}{e^X} \right]' = \frac{f'(X)e^X - f(X)(e^X)'}{(e^X)^2} = \frac{f'(X) - f(X)}{e^X} \quad \cdots(4.3.13)$$

$f(X)=X^3, X^2, X, 1$  とおく。

$$\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' = \frac{3X^2 - X^3}{e^X} \Leftrightarrow \frac{X^3 - 3X^2}{e^X} = -\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.14)$$

$$\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' = \frac{2X - X^2}{e^X} \Leftrightarrow \frac{3X^2 - 6X}{e^X} = -3\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.15)$$

$$\left(\frac{X}{e^X}\right)' = \frac{1 - X}{e^X} \Leftrightarrow \frac{6X - 6}{e^X} = -6\left(\frac{X}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.16)$$

$$\left(\frac{1}{e^X}\right)' = \frac{-1}{e^X} \Leftrightarrow \frac{6}{e^X} = -6\left(\frac{1}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.17)$$

上4式を辺々加える。

$$\left[\frac{X^3 - 3X^2}{e^X}\right] + \left[\frac{3X^2 - 6X}{e^X}\right] + \left[\frac{6X - 6}{e^X}\right] + \left[\frac{6}{e^X}\right] = -\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' - 3\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{X}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{1}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.18)$$

$$\frac{X^3}{e^X} = -\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' - 3\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{X}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{1}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.19)$$

上式を用いると、 $U_3(X)$ の式は次式のように導かれる。

$$U_3(X) = \frac{\int_0^X X^3 \exp(-X) dX}{\int_0^\infty X^3 \exp(-X) dX} = \frac{\int_0^X \left[ -\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' - 3\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{X}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{1}{e^X}\right)' \right] dX}{\int_0^\infty \left[ -\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' - 3\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{X}{e^X}\right)' - 6\left(\frac{1}{e^X}\right)' \right] dX} \quad \cdots(4.3.20)$$

$$U_3(X) = \frac{-\left[\frac{X^3}{e^X}\right]_0^X - 3\left[\frac{X^2}{e^X}\right]_0^X - 6\left[\frac{X}{e^X}\right]_0^X - 6\left[\frac{1}{e^X}\right]_0^X}{-\left[\frac{X^3}{e^X}\right]_0^\infty - 3\left[\frac{X^2}{e^X}\right]_0^\infty - 6\left[\frac{X}{e^X}\right]_0^\infty - 6\left[\frac{1}{e^X}\right]_0^\infty} \quad \cdots(4.3.21)$$

$$U_3(X) = \frac{-\left[\frac{X^3}{e^X} - 0\right] - 3\left[\frac{X^2}{e^X} - 0\right] - 6\left[\frac{X}{e^X} - 0\right]_0^X - 6\left[\frac{1}{e^X} - 1\right]_0^X}{-[0 - 0] - 3[0 - 0] - 6[0 - 0] - 6[0 - 1]} = \frac{6 - \left(\frac{X^3 + 3X^2 + 6X + 6}{e^X}\right)}{6} \quad \cdots(4.3.22)$$

$$U_3(X) = \frac{6 - \left(\frac{X^3 + 3X^2 + 6X + 6}{e^X}\right)}{6} \quad \cdots(4.3.23)$$

$$\boxed{U_3(X) = 1 - \left(1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6}\right) \exp(-X)} \quad \cdots(4.3.24)$$

上式の  $U_3(X)$  に 0.5 を代入したときの  $X(=X_{3,50})$  を数値的に解くと、MSMPR 連続晶析装置で得られる質量

基準の理論メジアン径  $L_{3,50}$  を得る。

$$\left(1 + X_{3,50} + \frac{X_{3,50}^2}{2} + \frac{X_{3,50}^3}{6}\right) \exp(-X_{3,50}) - 0.5 = 0 \quad \cdots(4.3.25)$$

$$X_{3,50} = 3.67 \quad \cdots(4.3.26)$$

$$L_{3,50} = 3.67G\tau \quad \cdots(4.3.27)$$

計算前

変数セル	1	←Xの値
目的セル	0.481012	←数式
目標値		

計算後

変数セル	3.672061	←Xの値
目的セル	-4E-08	←数式
目標値	0	

$$\left(1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6}\right) \exp(-X) - 0.5 = 0$$

変数セルに適当な数値を代入して目的セルを完成させる。  
ソルバーの画面で変数(Xの値)と目的値(数式の答え)のセルを指定。

MSMPR 連続晶析装置で得られる質量基準の理論無次元頻度分布  $f_3(X)$  は、次式のように導かれる。

$$f_3(X) \equiv \frac{dU_3(X)}{dX} = \frac{d}{dX} \left[ 1 - \left( 1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) \exp(-X) \right] \quad \cdots(4.3.28)$$

$$f_3(X) = 0 - \frac{d}{dX} \left[ \left( 1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) \exp(-X) \right] \quad \cdots(4.3.29)$$

$$f_3(X) = - \left[ \exp(-X) \frac{d}{dX} \left( 1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) + \left( 1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) \frac{d}{dX} \exp(-X) \right] \quad \cdots(4.3.30)$$

$$f_3(X) = - \left( 0 + 1 + X + \frac{X^2}{2} \right) \exp(-X) + \left( 1 + X + \frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{6} \right) \exp(-X) \quad \cdots(4.3.31)$$

$$f_3(X) = \frac{1}{6} X^3 \exp(-X) \quad \cdots(4.3.32)$$

$X$  で微分して極値を求めると、MSMPR 連続晶析装置で得られる質量基準の理論モード径  $L_{3,m}$  を得る。

$$\frac{df_3(X)}{dX} = \frac{d}{dX} \left[ \frac{1}{6} X^3 \exp(-X) \right] \quad \cdots(4.3.33)$$

$$\frac{df_3(X)}{dX} = \frac{1}{6} \left[ \exp(-X) \frac{d}{dX} X^3 + X^3 \frac{d}{dX} \exp(-X) \right] \quad \cdots(4.3.34)$$

$$\frac{df_3(X)}{dX} = \frac{1}{6} \left[ 3X_{3,m}^2 \exp(-X_{3,m}) - X_{3,m}^3 \exp(-X_{3,m}) \right] = 0 \quad \cdots(4.3.35)$$

$$3X_{3,m}^2 \exp(-X_{3,m}) - X_{3,m}^3 \exp(-X_{3,m}) = 0 \quad \cdots(4.3.36)$$

$$X_{3,m} = 3 \quad \cdots(4.3.37)$$

$$\boxed{L_{3,m} = 3G\tau} \quad \cdots(4.3.38)$$

体積平均径  $L_{4,3}$  は、次式で与えられる。

$$L_{4,3} \left[ = \frac{m_4}{m_3} \right] = \frac{\int_0^\infty L^4 n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL}{\int_0^\infty L^3 n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL} \quad \cdots(4.3.39)$$

$$L_{4,3} = \frac{\int_0^\infty X^4 n_0 \exp(-X)(G\tau)^5 dX}{\int_0^\infty X^3 n_0 \exp(-X)(G\tau)^4 dX} \quad \cdots(4.3.40)$$

$$L_{4,3} = \frac{n_0(G\tau)^5 \int_0^\infty X^4 \exp(-X) dX}{n_0(G\tau)^4 \int_0^\infty X^3 \exp(-X) dX} \quad \cdots(4.3.41)$$

3 次モーメント  $m_3$  は、次式のように導かれる。

$$m_3 = \int_0^\infty L^3 n(L) dL \quad \cdots(4.3.42)$$

$$m_3 = \int_0^\infty L^3 n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL \quad \cdots(4.3.43)$$

$$m_3 = n_0(G\tau)^4 \int_0^\infty X^3 \exp(-X) dX \quad \cdots(4.3.44)$$

上式の積分項は、上で導いたように 6 となる。

$$m_3 = 6n_0(G\tau)^4 \quad \cdots(4.3.45)$$

4 次モーメント  $m_4$  は、次式のように導かれる。

$$m_4 = \int_0^\infty L^4 n(L) dL \quad \cdots(4.3.46)$$

$$m_4 = \int_0^\infty L^4 n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL \quad \cdots(4.3.47)$$

$$m_4 = n_0(G\tau)^5 \int_0^\infty X^4 \exp(-X) dX \quad \cdots(4.3.48)$$

上式の積分項の計算については、次式のようにする。

$$\left[ \frac{f(X)}{e^X} \right]' = \frac{f'(X)e^X - f(X)(e^X)'}{(e^X)^2} = \frac{f'(X) - f(X)}{e^X} \quad \cdots(4.3.49)$$

$f(X) = X^4, X^3, X^2, X, 1$  とおく。

$$\left( \frac{X^4}{e^X} \right)' = \frac{4X^3 - X^4}{e^X} \Leftrightarrow \frac{X^4 - 4X^3}{e^X} = -\left( \frac{X^4}{e^X} \right)' \quad \cdots(4.3.50)$$

$$\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' = \frac{3X^2 - X^3}{e^X} \Leftrightarrow \frac{4X^3 - 12X^2}{e^X} = -4\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.51)$$

$$\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' = \frac{2X - X^2}{e^X} \Leftrightarrow \frac{12X^2 - 24X}{e^X} = -12\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.52)$$

$$\left(\frac{X}{e^X}\right)' = \frac{1 - X}{e^X} \Leftrightarrow \frac{24X - 24}{e^X} = -24\left(\frac{X}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.53)$$

$$\left(\frac{1}{e^X}\right)' = \frac{-1}{e^X} \Leftrightarrow \frac{24}{e^X} = -24\left(\frac{1}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.54)$$

上5式を辺々加える。

$$\begin{aligned} & \left[\frac{X^4 - 4X^3}{e^X}\right] + \left[\frac{4X^3 - 12X^2}{e^X}\right] + \left[\frac{12X^2 - 24X}{e^X}\right] + \left[\frac{24X - 24}{e^X}\right] + \left[\frac{24}{e^X}\right] \\ &= -\left(\frac{X^4}{e^X}\right)' - 4\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' - 12\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' - 24\left(\frac{X}{e^X}\right)' - 24\left(\frac{1}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.55) \end{aligned}$$

$$\frac{X^4}{e^X} = -\left(\frac{X^4}{e^X}\right)' - 4\left(\frac{X^3}{e^X}\right)' - 12\left(\frac{X^2}{e^X}\right)' - 24\left(\frac{X}{e^X}\right)' - 24\left(\frac{1}{e^X}\right)' \quad \cdots(4.3.56)$$

上式を用いると、4次モーメント  $m_4$  は次式のように求められる。

$$m_4 = n_0(G\tau)^5 \left[ -\left[\frac{X^4}{e^X}\right]_0^\infty - 4\left[\frac{X^3}{e^X}\right]_0^\infty - 12\left[\frac{X^2}{e^X}\right]_0^\infty - 24\left[\frac{X}{e^X}\right]_0^\infty - 24\left[\frac{1}{e^X}\right]_0^\infty \right] \quad \cdots(4.3.57)$$

$$m_4 = 24n_0(G\tau)^5 \quad \cdots(4.3.58)$$

$L_{4,3}$  の式に  $m_4$  と  $m_3$  の式を代入すると、MSMPR 連続晶析装置で得られる体積平均径  $L_{4,3}$  を得る。

$$L_{4,3} = \frac{24n_0(G\tau)^5}{6n_0(G\tau)^4} \quad \cdots(4.3.59)$$

$$\boxed{L_{4,3} = 4G\tau} \quad \cdots(4.3.60)$$

質量基準の変動係数  $CV_3$  [-] は、次式で与えられる。

$$CV_3 = \sqrt{\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1} \quad \cdots(4.3.61)$$

5次モーメント  $m_5$  は、次式で表される。

$$m_5 = \int_0^\infty L^5 n(L) dL \quad \cdots(4.3.62)$$

$$m_5 = \int_0^\infty L^5 n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL \quad \cdots(4.3.63)$$

$$m_5 = n_0(G\tau)^6 \int_0^\infty X^5 \exp(-X) dX \quad \cdots(4.3.64)$$

上式の積分項の計算については、次のようにする。

$$\left[ \frac{f(X)}{e^X} \right]' = \frac{f'(X)e^X - f(X)(e^X)'}{(e^X)^2} = \frac{f'(X) - f(X)}{e^X} \quad \dots(4.3.65)$$

$f(X) = X^5, X^4, X^3, X^2, X, 1$  とおく。

$$\left( \frac{X^5}{e^X} \right)' = \frac{5X^4 - X^5}{e^X} \Leftrightarrow \frac{X^5 - 5X^4}{e^X} = - \left( \frac{X^5}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.66)$$

$$\left( \frac{X^4}{e^X} \right)' = \frac{4X^3 - X^4}{e^X} \Leftrightarrow \frac{5X^4 - 20X^3}{e^X} = -5 \left( \frac{X^4}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.67)$$

$$\left( \frac{X^3}{e^X} \right)' = \frac{3X^2 - X^3}{e^X} \Leftrightarrow \frac{20X^3 - 60X^2}{e^X} = -20 \left( \frac{X^3}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.68)$$

$$\left( \frac{X^2}{e^X} \right)' = \frac{2X - X^2}{e^X} \Leftrightarrow \frac{60X^2 - 120X}{e^X} = -60 \left( \frac{X^2}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.69)$$

$$\left( \frac{X}{e^X} \right)' = \frac{1 - X}{e^X} \Leftrightarrow \frac{120X - 120}{e^X} = -120 \left( \frac{X}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.70)$$

$$\left( \frac{1}{e^X} \right)' = \frac{-1}{e^X} \Leftrightarrow \frac{120}{e^X} = -120 \left( \frac{1}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.71)$$

上6式を辺々加える。

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{X^5 - 5X^4}{e^X} \right] + \left[ \frac{5X^4 - 20X^3}{e^X} \right] + \left[ \frac{20X^3 - 60X^2}{e^X} \right] + \left[ \frac{60X^2 - 120X}{e^X} \right] + \left[ \frac{120X - 120}{e^X} \right] + \left[ \frac{120}{e^X} \right] \\ & = - \left( \frac{X^5}{e^X} \right)' - 5 \left( \frac{X^4}{e^X} \right)' - 20 \left( \frac{X^3}{e^X} \right)' - 60 \left( \frac{X^2}{e^X} \right)' - 120 \left( \frac{X}{e^X} \right)' - 120 \left( \frac{1}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.72) \end{aligned}$$

$$\frac{X^5}{e^X} = - \left( \frac{X^5}{e^X} \right)' - 5 \left( \frac{X^4}{e^X} \right)' - 20 \left( \frac{X^3}{e^X} \right)' - 60 \left( \frac{X^2}{e^X} \right)' - 120 \left( \frac{X}{e^X} \right)' - 120 \left( \frac{1}{e^X} \right)' \quad \dots(4.3.73)$$

上式を用いると、5次モーメント  $m_5$  は次式のように求められる。

$$m_5 = n_0 (G\tau)^6 \left[ - \left[ \frac{X^5}{e^X} \right]_0^\infty - 5 \left[ \frac{X^4}{e^X} \right]_0^\infty - 20 \left[ \frac{X^3}{e^X} \right]_0^\infty - 60 \left[ \frac{X^2}{e^X} \right]_0^\infty - 120 \left[ \frac{X}{e^X} \right]_0^\infty - 120 \left[ \frac{1}{e^X} \right]_0^\infty \right] \quad \dots(4.3.74)$$

$$m_5 = 120 n_0 (G\tau)^6 \quad \dots(4.3.75)$$

$CV_3$  の式に  $m_3, m_4, m_5$  の式を代入すると、MSMPR 連続晶析装置で得られる質量基準の理論変動係数  $CV_3$  [-] を得る。

$$CV_3 = \sqrt{\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1} = \sqrt{\frac{[6n_0(G\tau)^4][120n_0(G\tau)^6]}{[24n_0(G\tau)^5]^2} - 1} = \sqrt{\frac{5}{4} - 1} = 0.5 \quad \dots(4.3.76)$$

$$CV_3 = 0.5 \text{ (50\%)} \quad \dots(4.3.77)$$

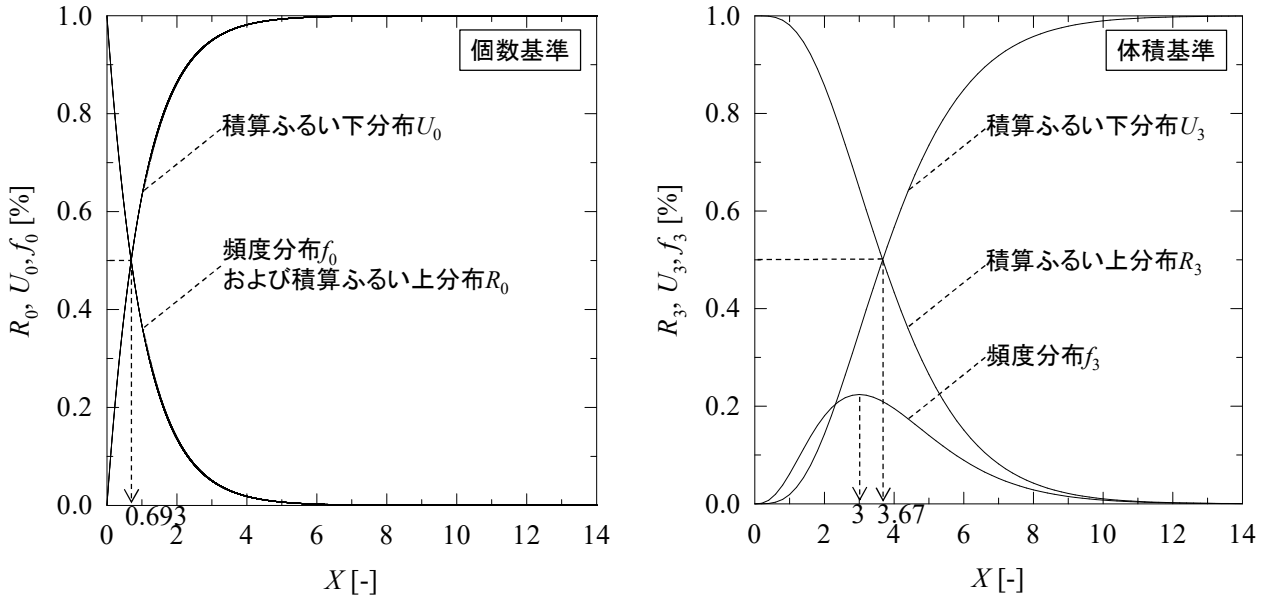


図 4.3.1 完全混合槽型連続晶析装置で得られる理論粒径分布

## 5. 装置容積 [文献 11, 12]

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

$$V_L = Q\tau \quad \dots(5.1)$$

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

$$\tau = \frac{L_{3,m}}{3G} \left[ \equiv \frac{L_m}{3G} \right] \quad \dots(5.2)$$

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

$$Q = \frac{P}{M_T} \quad \dots(5.3)$$

懸濁密度  $M_T$  [kg/m<sup>3</sup>]は、次式のように表される。

$$M_T = \phi_V \rho_c \int_0^\infty L^3 n(L) dL \quad \dots(5.4)$$

$$M_T = \phi_V \rho_c m_3 \quad \dots(5.5)$$

$$M_T = 6\phi_V \rho_c n_0 (G\tau)^4 \quad [m_3 = 6n_0 (G\tau)^4] \quad \dots(5.6)$$

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

$$n_0 = \frac{B_0}{G} \quad \dots(5.7)$$



$V_L$  の式に  $\tau, Q, M_T, n_0$  の式を代入すると、MSMPR 連続晶析装置の滞留液量  $V_L$  [m<sup>3</sup>] が導かれる。

$$V_L = \frac{P}{M_T} \left( \frac{L_m}{3G} \right) \quad \cdots(5.8)$$

$$V_L = \frac{P}{6\phi_V \rho_c (B_0/G)(G\tau)^4} \left( \frac{L_m}{3G} \right) \quad \cdots(5.9)$$

$$V_L = \frac{P}{6\phi_V \rho_c (B_0/G)[G(L_m/3G)]^4} \left( \frac{L_m}{3G} \right) \quad \cdots(5.10)$$

$$V_L = \frac{P}{6\phi_V \rho_c B_0 (L_m^3/81)} \left( \frac{1}{3} \right) \quad \cdots(5.11)$$

$$V_L = \frac{9P}{2\phi_V \rho_c B_0 L_m^3} \quad \cdots(5.12)$$

装置容積  $V_T$  は、滞留液量  $V_L$  の 1.25~1.67 倍に設定する [文献 13]。

## 参考文献

- [1] J. Nyvlt; Design of crystallizers, CRC Press(1992), Chapter 4 Materials and heat balance of crystallizers
- [2] 松岡正邦; 結晶化学, 培風館(2002), 4.2 章 物質収支と熱収支
- [3] R.H. Perry, D.W. Green; Perry's Chemical Engineers' Handbook 7<sup>th</sup> Ed.(1997), Section 2 Physical and Chemical Data
- [4] 疋田晴夫; 改訂新版 化学工学通論I, 朝倉書店(1982), 4.2 章 溶液の沸点上昇(p.101 図 4.9)
- [5] A.D. Randolph, M.A. Larson; Theory of particulate processes, Academic Press(1971), Chapter 3, 4 (pp.41-78)
- [6] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.407-412
- [7] J.W. Mullin, Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth Heinemann (2001), p.432 Table 9.2
- [8] G.F. Abegg, J.D. Stevens, M.A. Larson; *AIChE J.*, **14**, 118(1968)
- [9] A.D. Randolph, M.A. Larson; Theory of particulate processes, Academic Press(1971), Chapter 2 (pp.12-40)
- [10] J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt; Measurement of crystal growth and nucleation rates 2<sup>nd</sup> Ed., IChemE(2002), pp.34-38
- [11] J.W. Mullin; Crystallization 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.438-439
- [12] J.D. Seader, E.J. Henley, D.K. Roper; Separation Process Principles 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley (2011), pp.691-695
- [13] 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

## 謝辞

モーメント法の式(4.3.13)~(4.3.75)は、佐藤 優君(2018 年度修士卒)により導出されました。