



# 複数の不純物存在下での無機リン化合物の晶析

## Crystallization of Inorganic Phosphorus Compound in the Presence of Admixture Impurities

西田 貴裕

Takahiro NISHITA

### 和文要旨

実プロセスを想定した夾雑不純物存在下で、無機リン化合物の晶析を行ない、不純物の種類により結晶成長速度と結晶純度に及ぼす影響のメカニズムが異なることを見出した。結晶純度に影響を及ぼす不純物を除去しても、必ずしも結晶成長速度が回復するとは限らない。結晶成長を阻害する不純物が存在する場合、その不純物を除去することにより現状の結晶純度を実現する推進力を低減でき、その結果生産効率向上につながる。本研究により、夾雑不純物が存在する実プロセスにおいて、製品結晶純度を維持しながら生産効率を向上するための操作指標を確立した。

## 1 はじめに

無機リン化合物は、工業的にさまざまな用途で利用されている。例えば、リン酸二水素カリウムは家畜の飼料や農作物の肥料に、リン酸ナトリウムはハム・ソーセージなどの保存料に、メタリン酸バリウムはカメラの光学レンズに用いられている。これらはほんの一例であるが、どの場合でもその用途に応じた結晶純度などの製品品質が要求されている。しかし、生産プロセス中には、原料由来の複数の不純物が存在し、結晶純度に悪影響を及ぼすため、それらの不純物を分離し対象成分を精製して高純度化する必要がある。また、コスト低減のため、生産効率の向上が要求されることがあるが、結晶純度を維持しながら生産効率を向上する操作指標はまだ確立されていない。

対象成分の精製操作にはいくつかの方法があるが、穏和な操作温度で比較的高純度が達成可能な方法として晶析操作がある。不純物存在下での晶析操作に関する先行研究は多いが、単一不純物が結晶純度<sup>1)</sup>、結晶形態<sup>2,3)</sup>、結晶成長速度<sup>4,5,6)</sup>などに及ぼす影響を個別に考察した研究がほとんどであり、複数の不純物が存在する系で、結晶純度、結晶形態、結晶成長速度などに及ぼす影響を同時に考察した先行研究は少ない。

そこで、本研究では、無機リン化合物の生産において、結晶純度を維持しながら生産効率を向上する操作指標の確立を目標として、複数の不純物が存在する実プロセス溶液を用いて、不純物が結晶純度 $P$ と結晶成長速度 $G$ の両方に及ぼす影響のメカニズム(Fig.1参照)を考察した。

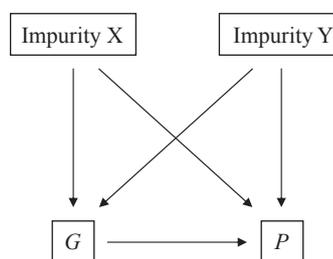


Fig.1 Mechanism considered in the present study.

## 2 実験方法

### 2.1 無機リン化合物の結晶品質(結晶形態など)と結晶成長速度

水を溶媒、無機リン化合物を晶析対象とした。この無機リン化合物はイオン結晶を形成し、水溶液中での晶析では水和物を形成する。複数の不純物が存在する実プロセス溶液を用いた“不純物系(Impure system)”と、純水を用いた“擬似純粋系(pseudo-Pure system)”の2種類の系で回分冷却晶析実験を行った。実プロセス溶液を用いた“不純物系”には、複数の金属イオン( $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 等)およびリンの酸化数が異なる無機リンイオン(以下、PXとする)が不純物として含まれる。一方、“擬似純粋系”とは、純水に精製無機リン化合物を溶解した系(純水-化合物系)である。Table 1に、実験条件を示した。

Table 1 Experimental conditions (Exps.1-5).

	System	Cooling method	Operating temperature	Seed crystal
Exp.1	Impure, <i>pseudo</i> -Pure	Naturally	40 °C→30 °C (keeping)	No addition
Exp.2	Impure, <i>pseudo</i> -Pure	Linearly	40 °C→30 °C (keeping)	Addition
Exp.3	(1) Impure, <i>pseudo</i> -Pure (2) Impure (3) <i>pseudo</i> -Pure	Naturally	(1)(2) 20 °C→10 °C (keeping) 30 °C→10 °C (keeping) 40 °C→10 °C (keeping) (3) 30 °C→10 °C (keeping)	No addition
Exp.4	<i>pseudo</i> -Pure	Linearly	40 °C→30 °C (keeping)	Addition
Exp.5	Impure, <i>pseudo</i> -Pure	Linearly	40 °C→30 °C (keeping)	Addition

## 【実験1】

40 °C飽和水溶液を400 rpmで攪拌しながら30 °Cまで自然冷却し、結晶成長現象に違いがあるかどうかを比較した。また、得られた結晶をX線回折(XRD:ブルカー・エイエックスエス(株)製D8-ADVANCE, 線源CuK $\alpha$ (測定波長 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )), 熱分析(DSC:エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製EXSTAR DSC6200およびTG/DTA:同社製EXSTAR TG/DTA6300)により評価した。

## 【実験2】

結晶成長セル内に、40 °C飽和水溶液12.5 gと精製無機リン化合物の種晶約0.01gを入れ、攪拌しながら2次核が発生しないように冷却速度0.5 °C/minで30 °Cまで線形冷却し、30 °Cに保持した状態で5個の種晶の成長速度を測定した。成長速度は、光学顕微鏡((株)キーエンス製VHX-900)下で種晶を15 min毎に写真撮影し、その成長量(最大径方向)を測定し、成長直線の傾きから計算した。

## 【実験3】

①20, 30, 40 °C飽和水溶液を10 °Cの恒温槽に浸し、400 rpmで攪拌しながら自然冷却し、初期過飽和度により結晶形態がどのように変化するのか確認した。

②母液に多く含まれているPXを指標として、結晶純度を測定した。また、結晶中での母液の存在場所を確認するために、“不純物系”で得られた結晶を段階的に洗浄し、結晶中のPX含有量を

分析した。

③結晶成長を阻害する物質を特定するために、金属イオンおよびPXを添加した30 °C飽和水溶液(“擬似純粋系”)を10 °Cの恒温槽に浸し、400 rpmで攪拌しながら自然冷却し、核発生および懸濁するまでの所要時間を測定した。

## 【実験4】

実験3で判明したCa<sup>2+</sup>による結晶成長阻害作用の定量化を目的として、“擬似純粋系”にCa<sup>2+</sup>を10 ppm(溶液質量比)以後、特に指定しない限り、ppmは溶液質量比)添加し、種晶の成長速度を測定した。実験条件は実験2と同じとした。

## 【実験5】

結晶成長速度の回復を見込み、“不純物系”にEDTAを25-200 ppm添加し、種晶の成長速度を測定した。実験条件は実験2と同じとした。ここで、本研究で用いたEDTAの分子式はC<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>Oである。

## 2.2 無機リン化合物の結晶粒子群の純度と成長速度

本研究では、Ca<sup>2+</sup>の存在が結晶粒子群の成長速度と純度低下に対する影響を明確にするために、複数の不純物が含まれる実プロセス溶液を用いた“不純物系”と、結晶成長を阻害するCa<sup>2+</sup>を捕捉することを目的としてEDTAを150 ppm添加した“EDTA添加系”の2種類の系で、回分冷却晶析実験を行なった。Table 2に、実験条件を示した。

Table 2 Experimental conditions (Exps.6-8).

	System	Cooling method	Operating temperature	Seed crystal
Exp.6	Impure, EDTA-added	Linearly	40 °C→30 °C (keeping) 45 °C→30 °C (keeping) 50 °C→30 °C (keeping)	Addition
Exp.7	Impure, EDTA-added	Naturally	40 °C→10 °C (keeping)	No addition
Exp.8	(1) Impure (2) EDTA-added	Linearly	(1) 45 °C→30 °C (keeping) (2) 40 °C→30 °C (keeping)	Addition

#### 【実験6】

結晶成長セル内に、所定温度(40, 45, 50 °C)での飽和水溶液12.5 gと種晶約0.01 gを入れ、実験2と同様の操作を行ない、種晶の成長速度の初期過飽和度依存性を調べた。ここで、“不純物系”および“EDTA添加系”の飽和水溶液の濃度は、“擬似純粋系”とほぼ同一とした。

#### 【実験7】

三角フラスコ内に40 °Cでの飽和水溶液を入れ、攪拌しながら10°Cまで自然冷却した。生成した過飽和が完全に消費されるように、10 °Cで120 min保持した後に固液分離し、未飽和水溶液を用いて洗浄した。得られた結晶粒子群とろ液について、結晶中の不純物の存在場所を特定するために、不純物量(PX, Ca<sup>2+</sup>)の分析を行なった。また、この分析結果をもとに固液分配係数 $D_1$ を計算した。

#### 【実験8】

三角フラスコ内に、“不純物系”では45 °C、“EDTA添加系”では40 °Cでの飽和水溶液を入れ、攪拌しながら2次核が発生しないように冷却速度2.0 °C/minで線形冷却した。この条件で、結晶成長速度がほぼ同一になり、Ca<sup>2+</sup>の影響を明確にすることができる。冷却途中、核発生する前の37 °Cにおいて種晶を添加し、その後

引き続き30 °Cまで線形冷却した。30 °Cで60 min保持した後に固液分離し、得られた結晶粒子群を未飽和水溶液を用いて洗浄した。純度および不純物量(PX, Ca<sup>2+</sup>)の分析、母液含有率の計算および結晶粒径分布の測定を行ない、2種類の系で結晶粒子群の成長速度がほぼ同一の場合の結晶粒子群の純度を比較した。

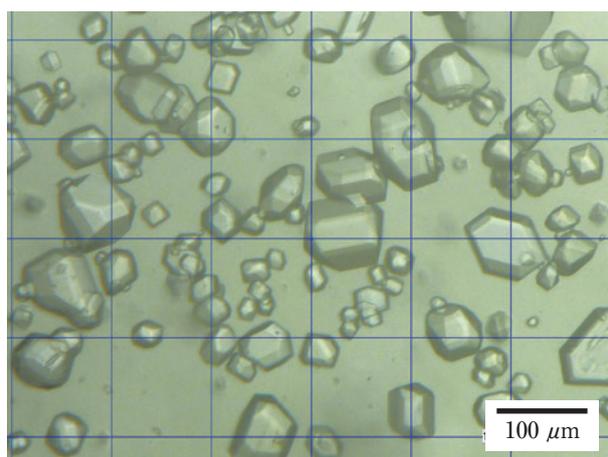
ここで、本実験で用いた種晶は、目開き150 μmと250 μmのふりにより選別(粒径:150 μm以上, 250 μm以下)した後、表面を未飽和水溶液で洗浄したものである。また、種晶添加量は、2次核が発生しないように理論析出量に対して10 % ( $C_s = 0.1$ )<sup>8,9)</sup>とした。

### 3 実験結果および考察

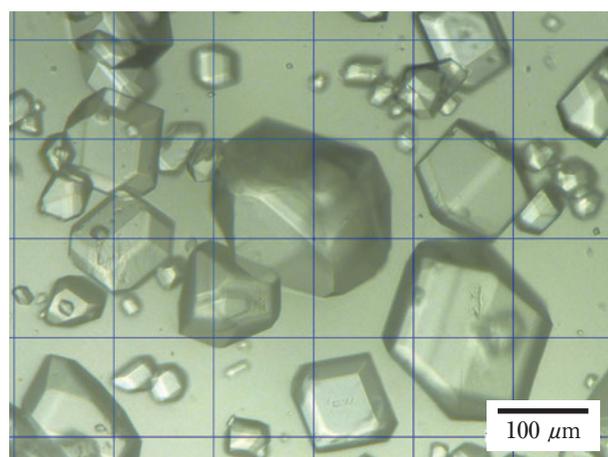
#### 3.1 無機リン化合物の結晶品質(結晶形態など)と結晶成長速度

##### 【実験1】

Fig.2に、“不純物系”と“擬似純粋系”で得られた結晶の写真を示した。



(a) Impure system



(b) pseudo-Pure system

Fig.2 Photomicrographs of crystalline particles obtained at natural cooling.

“不純物系”の方が結晶個数が多く、平均粒径が小さかった。また、核発生後、十分白濁するまでの所要時間は“不純物系”の方が長かった。“不純物系”と“擬似純粋系”で、結晶成長速度などの結晶成長現象に違いがあり、“不純物系”では核発生速度が速いまたは結晶成長速度が遅いのどちらかであると考えられた。

Fig.3に、“不純物系”と“擬似純粋系”で得られた結晶のXRDチャートを示した。ピーク高さは違うが、ピーク位置は同じとなった。

また、Fig.4に、“不純物系”と“擬似純粋系”で得られた結晶のDSCチャートを示した。

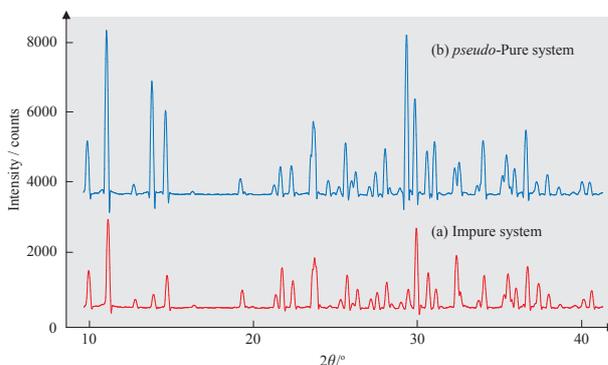


Fig.3 X-ray diffraction patterns of crystalline particles.

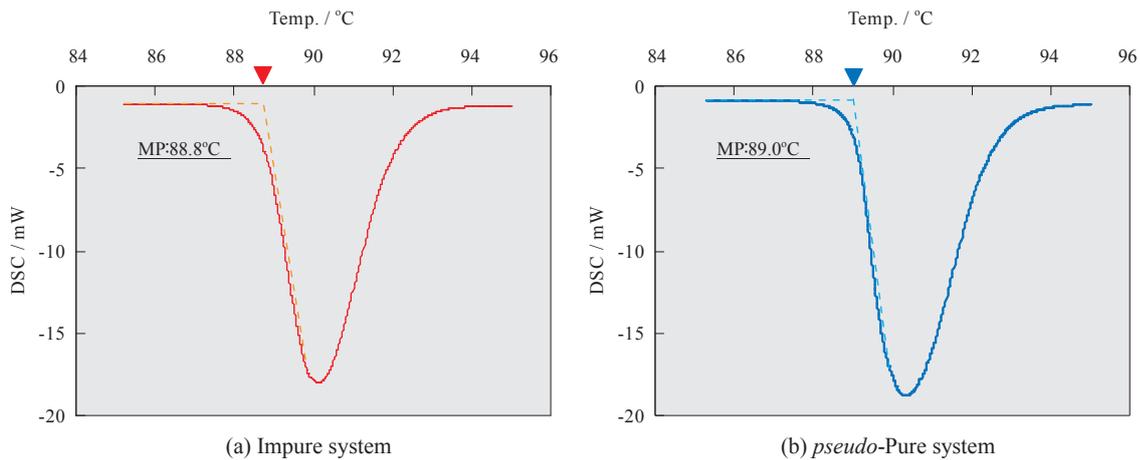


Fig.4 DSC curves of crystalline particles.

脱水に伴う吸熱ピークが89 °C付近に現れたが、“不純物系”と“擬似純粋系”で、水和数に大きな違いはなかった。

Fig.5に、“不純物系”と“擬似純粋系”で得られた結晶のTG/DTAチャートを示した。

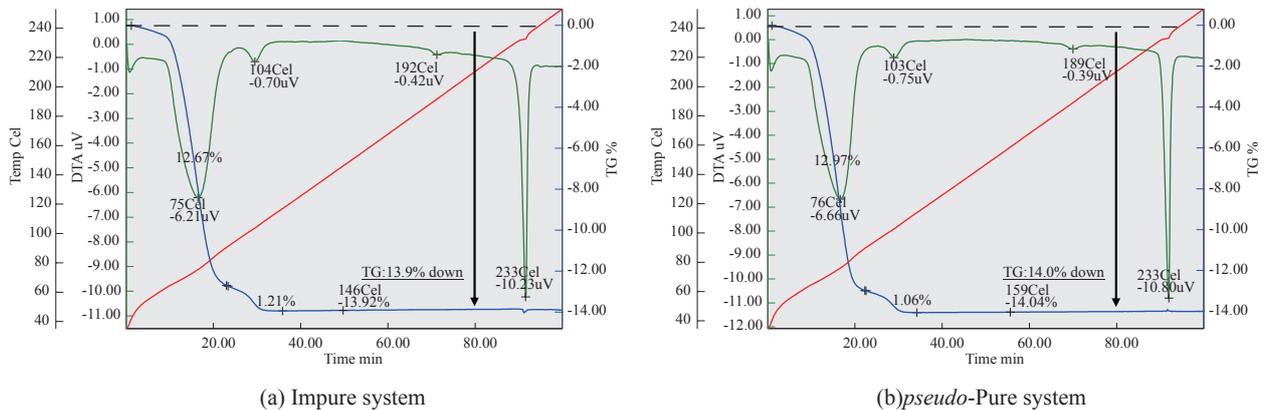


Fig.5 TG/DTA curves of crystalline particles.

TG曲線からの重量減少率は共に約14 %だった。これは、本化合物の水和水の理論含有率14.0 %と一致している。よって、この重量減少は水和水の脱水と考えられた。TG曲線に段差があること、DTA曲線で80 °C付近に第1吸熱ピーク、100 °C付近に第2吸熱ピークがあることから、水和水の脱水は段階的に進行することが分かった。また、“不純物系”と“擬似純粋系”で、水和数に大きな違いはなかった。

以上の結果から、“不純物系”と“擬似純粋系”で、結晶構造に違いがないことが分かった。すなわち、不純物は結晶成長現象には影響を及ぼすが、水和数と結晶構造には影響を及ぼさないことが分かった。

【実験2】

Fig.6は、“不純物系”と“擬似純粋系”での5個の種晶の成長量(最大径方向)の経時変化である。

平均成長速度は、“不純物系”:136 μm/h,“擬似純粋系”:170 μm/hとなり,“不純物系”の方が約20 %小さくなった。実験1の結果と合わせると、不純物は結晶成長を阻害することが分かった。

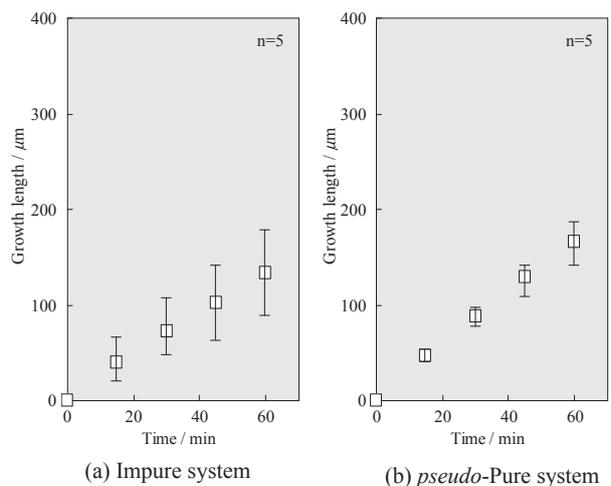


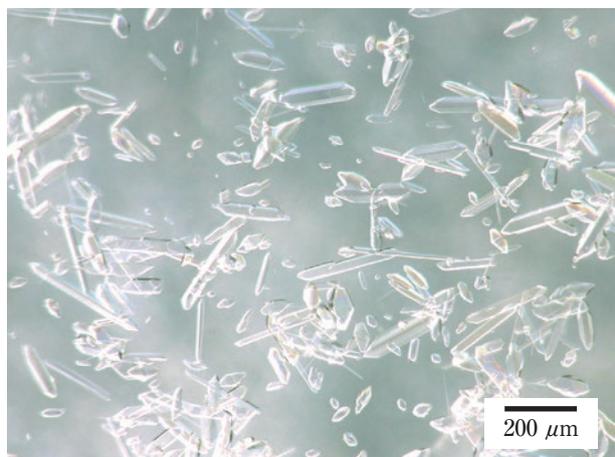
Fig.6 Changes in growth length of seed crystals at linear cooling.

【実験3】

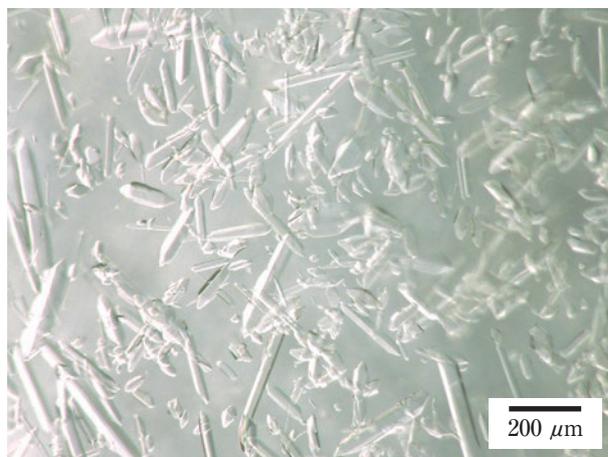
①初期過飽和度と結晶形態の関係

Figs.7,8,9に、初期過飽和度と懸濁後の結晶写真を示した。

“不純物系”と“擬似純粋系”共に、初期過飽和度が高いと柱状結晶、初期過飽和度が中程度でひし状結晶、初期過飽和度が低いとプリズム晶が得られた。不純物の有無による結晶形態の大

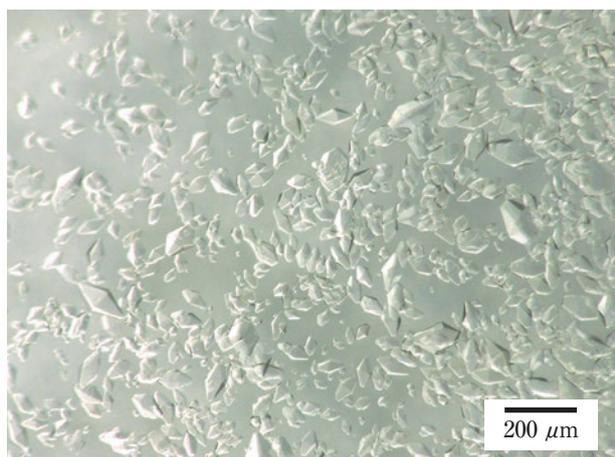


(a) Impure system

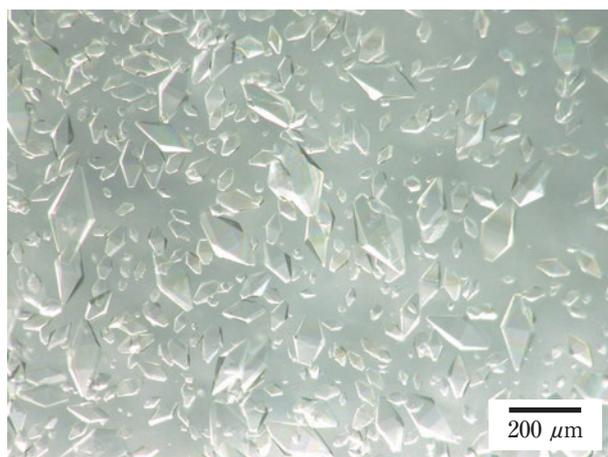


(b) *pseudo*-Pure system

Fig.7 Photomicrographs of crystalline particles obtained at natural cooling.  
Initial supersaturation: high (40 °C→10 °C)

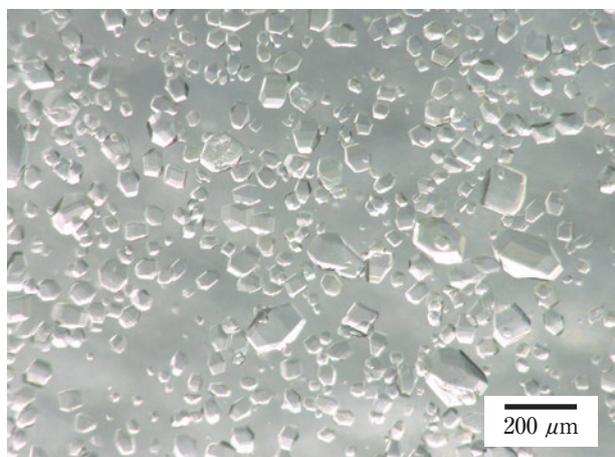


(a) Impure system

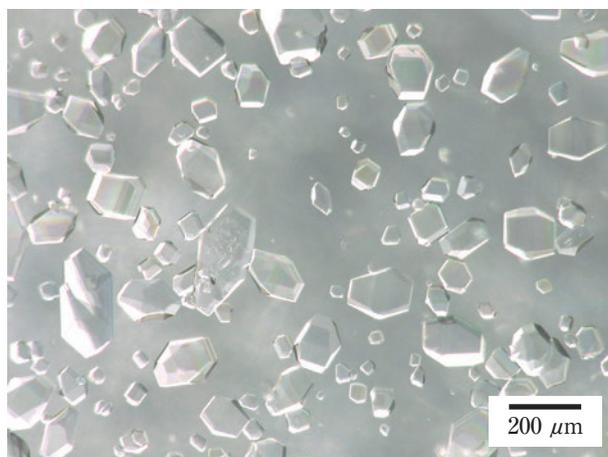


(b) *pseudo*-Pure system

Fig.8 Photomicrographs of crystalline particles obtained at natural cooling.  
Initial supersaturation: middle (30 °C→10 °C)



(a) Impure system



(b) *pseudo*-Pure system

Fig.9 Photomicrographs of crystalline particles obtained at natural cooling.  
Initial supersaturation: low (20 °C→10 °C)

きな違いはなかった。また、どの初期過飽和度でも、“不純物系”の方が平均粒径が小さくなった。

②母液存在場所の確認

Table 3およびFig.10に、“不純物系”から得られた結晶の洗浄

回数とPX含有量(結晶質量比[ppm])の関係を示した。

段階的に洗浄した結果、どの結晶形態でも、洗浄1回で結晶中のPX含有量が約半分となった。PXは不純物の指標であり、母液含有率(Table 3参照)も約半分となったため、結晶中に存在

Table 3 Effects of washing operation on PX content in “Impure system”.

Crystal morphology	Solution conc. C / %	Initial supersaturation $(C - C^*) / C^*$	Wash times / -	PX content / ppm	Mother liquor content / %
Dendrite	69.3	0.13	0	270	4.15
			1	138	2.12
			2	139	2.14
			3*	112	1.72
Rhombic	63.9	0.04	0	148	2.28
			1	82	1.26
			2	78	1.20
			3*	93	1.43
Prism	62.4	0.02	0	230	3.54
			1	87	1.34
			2	80	1.23
			3*	84	1.29

3\* : excess quantity

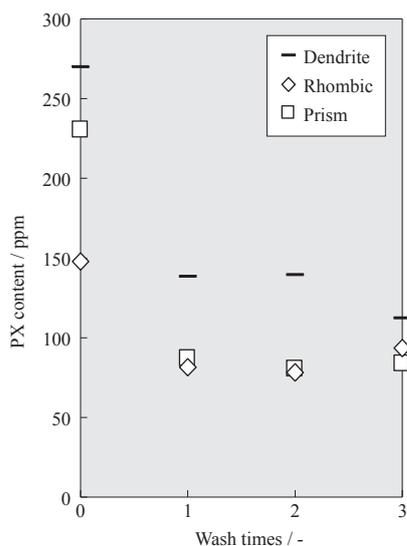


Fig.10 Effects of washing operation on PX content in “Impure system”.

する複数の不純物も約半分となったと考えられる。すなわち、結晶純度を悪くする原因のほとんどは付着母液であり、その付着母液は洗浄によりほぼ除去できることが分かった。結晶形態別では、柱状結晶の母液付着量が最多で純度が悪かった。また、特にプリズム晶に洗浄が効果的だった。本対象系の場合、結晶形態は不純物の影響で大きく変化することはない、結晶成長時の過飽和度で変化することが分かった。

③添加物による結晶成長阻害作用

Table 4に、“不純物系”に存在する主なイオンを個別に“擬似純粋系”に添加した場合の核発生および十分白濁するまでの所要時間を示した。

Table 4 Inhibitory effect of impurities on nucleation and crystal growth.

	Impure		<i>pseudo</i> -Pure			
	-	-	PX	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Time required for nucleation / min	10	5-6	5-6	5-6	30	5-6
Time required for suspension / min	30-35	15-18	15-18	20-25	45-50	15-18

Ca<sup>2+</sup>添加により、核発生および十分白濁するまでの所要時間が長くなった。また、Fig.11に、十分白濁後の結晶写真を示した。

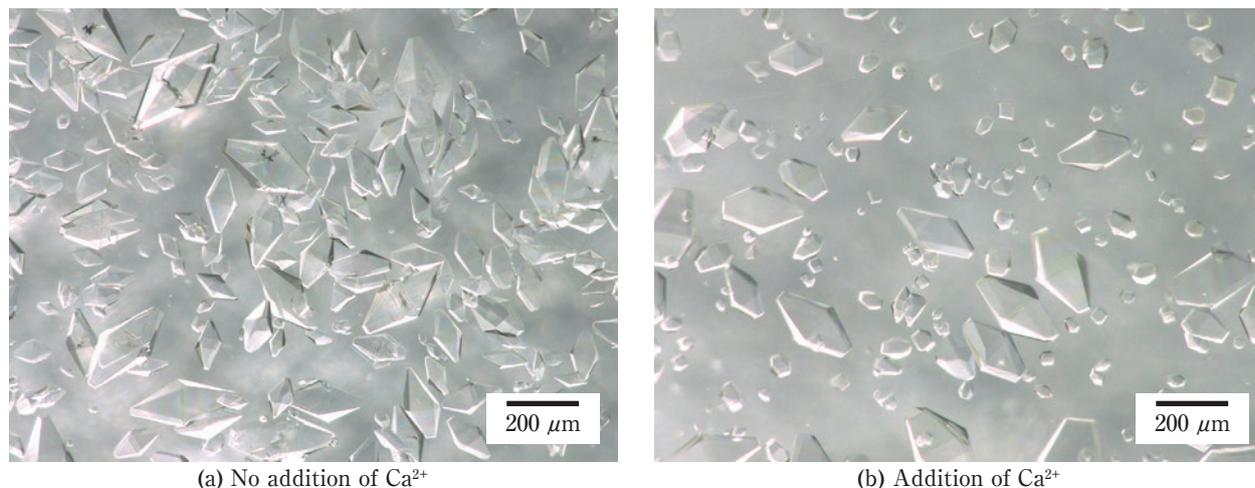


Fig.11 Photomicrographs of crystalline particles obtained at natural cooling.

Ca<sup>2+</sup>存在下で平均粒径が小さくなった。すなわち、特にCa<sup>2+</sup>に結晶成長阻害があることが分かった。

実験3の結果から、初期過飽和度により結晶形態が変化すること、また多くの母液は結晶表面に存在(付着)するが、洗浄により除去できることが分かった。さらに、結晶成長を阻害する主な原因物質は、Ca<sup>2+</sup>であることが分かった。

【実験4】

Ca<sup>2+</sup>の影響を定量的に考察する。Fig.12に、“擬似純粋系”にCa<sup>2+</sup>を10 ppm添加した場合の5個の種晶の成長量(最大径方向)の経時変化を示した。

Fig.12中の直線は、Ca<sup>2+</sup>無添加の場合の成長直線であり、Ca<sup>2+</sup>を10 ppm添加した場合の成長量はそれを下回っている。Ca<sup>2+</sup>を10 ppm添加した場合、平均成長速度が170 μm/hから111 μm/hまで、約35%減少することが分かった。

【実験5】

Fig.13に、EDTA濃度と成長速度の関係を示した。

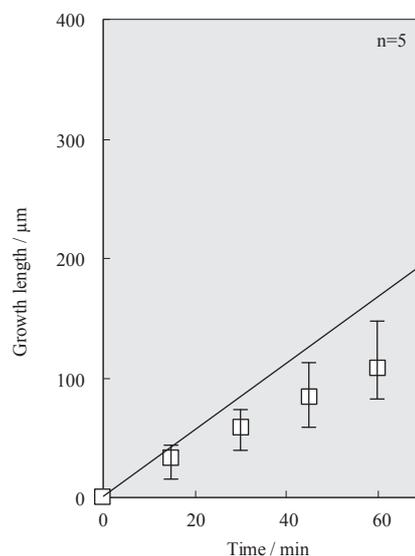


Fig.12 Changes in growth length of seed crystals with Ca<sup>2+</sup> 10 ppm.

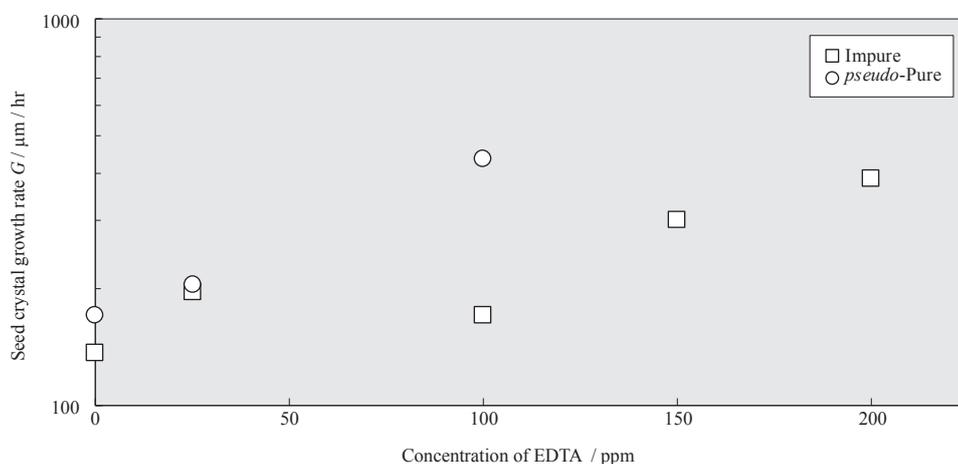


Fig.13 Effects of EDTA concentration on the growth rate of seed crystals.

“不純物系”と“擬似純粋系”共に、EDTA濃度が増加するにしたがい、成長速度が回復した。特に“不純物系”にEDTAを150 ppm添加した場合、EDTA無添加の場合と比較して成長速度が約2倍となった。

Fig.14に、“不純物系”にEDTAを150 ppm添加した場合の5個の種晶の成長量(最大径方向)をプロットで示した。

Fig.14中の直線は、EDTA無添加の場合の成長直線であり、EDTAを150 ppm添加した場合の成長量はそれを上回っている。

本研究で使用した無機リン化合物は精製品を用いたが、その精製品に含まれている極微量のCa<sup>2+</sup>も結晶成長に影響すると思われる、そのため“擬似純粋系”でもEDTA添加により成長速度が増加したものと考えられた。

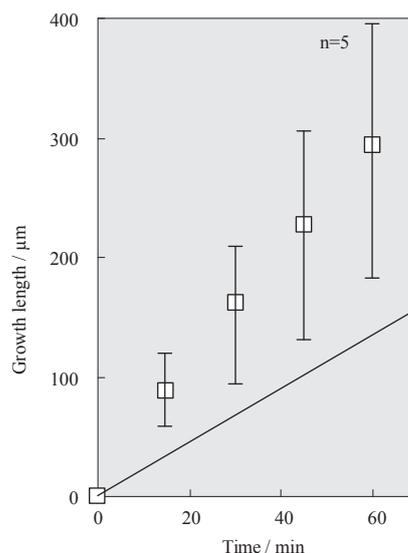


Fig.14 Changes in growth length of seed crystals with EDTA 150 ppm.

### 3.2 無機リン化合物の結晶粒子群の純度と成長速度

#### 【実験6】

Fig.15に、種晶の成長速度を示した。

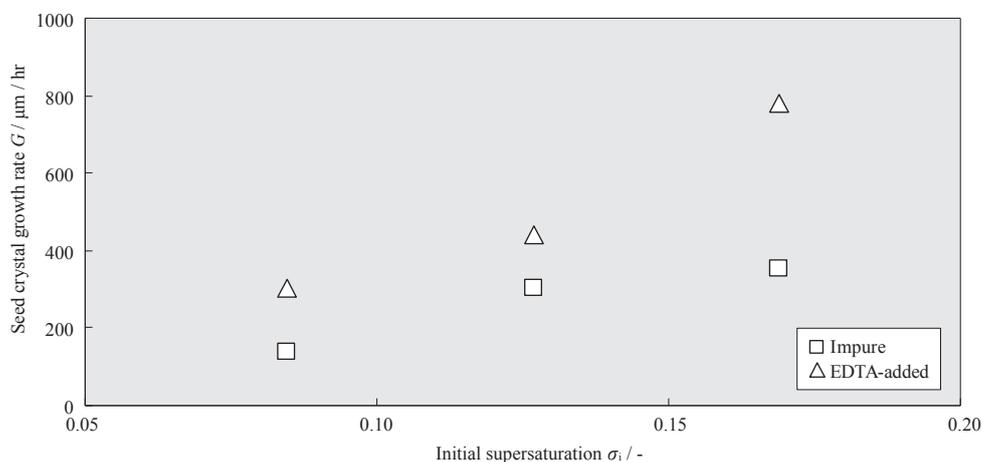


Fig.15 Growth rate of seed crystals.

初期過飽和度が同じ場合、“EDTA添加系”の方が成長速度が高くなったが、これは実験5で分かったように、EDTAが結晶成長を阻害するCa<sup>2+</sup>を捕捉し、成長速度が回復したためと考えられる。“不純物系”での初期過飽和度 $\sigma_i = 0.13$ (初期温度:45 °C)における成長速度と、“EDTA添加系”での初期過飽和度 $\sigma_i = 0.08$ (初期温度:40 °C)における成長速度がほぼ同一であることから、

ある成長速度を実現するのに必要な初期過飽和度は、“EDTA添加系”の方が低いことが分かった。

#### 【実験7】

Table 5に、得られた結晶粒子群およびろ液の分析結果を示した。また、Table 6に、Table 5の分析結果をもとに計算した固液分配係数 $D_i$ を示した。

Table 5 Analysis of crystalline particles and filtrate.

Analysis object		PX content /ppm	Ca <sup>2+</sup> content /ppm
Impure system	Crystalline particles (before washing)	540	44
	Crystalline particles (after washing)	250	44
	Filtrate	3,200	13
EDTA-added system	Crystalline particles (before washing)	470	21
	Crystalline particles (after washing)	210	19
	Filtrate	2,900	19

Table 6 Distribution segregation coefficient.

	$D_i$ / -	
	PX	Ca <sup>2+</sup>
Impure system	0.05	2.07
EDTA-added system	0.04	0.57

ここで、

$$D_i = \frac{\text{(結晶中の対象化合物あたりの不純物量)}}{\text{(ろ液中の対象化合物あたりの不純物量)}}$$

である<sup>7)</sup>。

まず、不純物の存在場所について考察する。“不純物系”、“EDTA添加系”ともに、未飽和水溶液を用いた洗浄により、結晶粒子群中のPX量は減少したがCa量は減少しなかった。このことから、Fig.16に示したように、不純物イオンのPXは結晶表面に存在するが、Ca<sup>2+</sup>は結晶内部に存在することが分かった。つまり、PXについては、洗浄により高濃度(3,200 ppm)のPXを含有する結晶表面の母液を洗い流すことができ、PX量を減少できるが、Ca<sup>2+</sup>については、結晶表面の母液側より結晶側の方が濃度が高いため、Ca<sup>2+</sup>については洗浄効果がないことが分かった。

次に分配係数について考える。PXについては、“不純物系”、“EDTA添加系”ともに  $D_i < 1$  であり、晶析操作により大幅に除去されることが分かった。一方、Ca<sup>2+</sup>については、“不純物系”では  $D_i = 2.07 (>1)$  であり、結晶側に濃縮されるが、“EDTA添加系”では  $D_i = 0.57 (<1)$  であり、結晶側に濃縮されないことが分かった。“EDTA添加系”で  $D_i < 1$  になったのは、EDTA添加により系内のCa<sup>2+</sup>が捕捉され結晶中のCa<sup>2+</sup>量が減少すると共に、EDTA

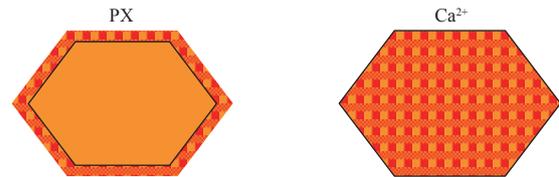


Fig.16 Locations of impurities.

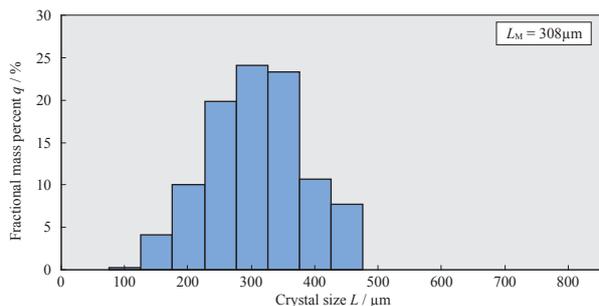
に捕捉されたCa<sup>2+</sup>は結晶中には濃縮されないためと考えられた。

PXについては、結晶側よりろ液側の方が濃度が高く、Ca<sup>2+</sup>については、ろ液側より結晶側の方が濃度が高いことが分かった。

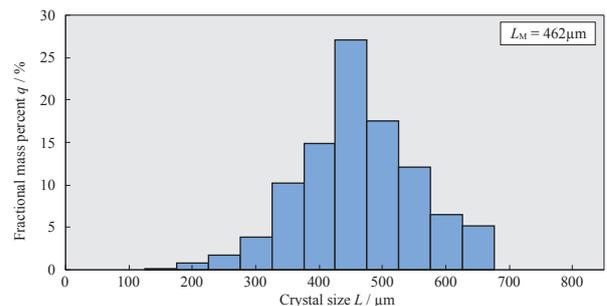
また、“不純物系”と比較して、“EDTA添加系”では結晶粒子群中のCa<sup>2+</sup>量が少ないが、これはEDTA添加により溶液中のCa<sup>2+</sup>が捕捉され、溶液中のCa<sup>2+</sup>が減少したためと考えられる。さらに、“不純物系”と比較して、“EDTA添加系”では、ろ液中のCa<sup>2+</sup>量が多いが、これはEDTAに捕捉されたCa<sup>2+</sup>が結晶側ではなく、水に溶解した状態でろ液側に移動したためと考えられる。

【実験8】

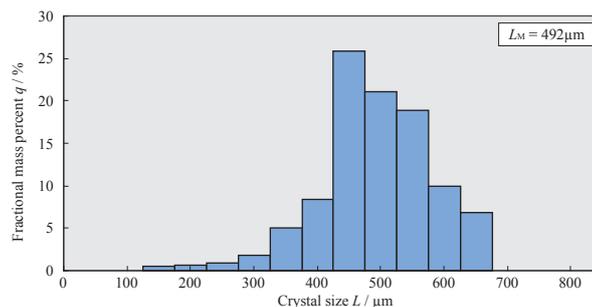
Fig.17に、添加した種晶および得られた結晶粒子群の質量基準の粒径分布を示した。



(a) Seed crystals



(b) Crystalline particles in “Impure system”: 45 °C→30 °C ( $\sigma_i = 0.13$ ), 60 min



(c) Crystalline particles in “EDTA-added system”: 40 °C→30 °C ( $\sigma_i = 0.08$ ), 60 min

Fig.17 Mass-based size distribution of seed crystals and crystalline particles.

結晶粒子群の粒径分布は、ともに30℃で60 min経過後のものである。(b)と(c)の質量基準の粒径分布を比較すると、両方とも単峰性で、(c)の方が初期過飽和度が低いにも関わらず平均粒径は、ほぼ同じであり、ここでもEDTAによる結晶粒子群の成長

速度の回復効果が確認できた。

Table 7に、得られた結晶粒子群の分析結果を示した。また、PX量から計算した母液含有率も合わせて示した。

Table 7 Analysis of crystalline particles (after washing).

	Operation Temperature	Crystal purity /%	PX content /ppm	Ca <sup>2+</sup> content /ppm	Mother liquor content /%
Impure system	45℃→30℃ ( $\sigma_i = 0.13$ )	96.8	220	30	3.4
EDTA-added system	40℃→30℃ ( $\sigma_i = 0.08$ )	97.3	240	19	3.7

2種類の系での成長速度はほぼ同一であるため、結晶成長を阻害するCa<sup>2+</sup>の存在による影響だけを考察することができる。本対象系では、Ca<sup>2+</sup>が存在し成長阻害があっても、同じ成長速度にすると、結晶純度および結晶内部への母液取込み量は、2種類の系でほぼ同一になった。言い換えれば、結晶粒子群の純度や母液含有量は成長速度に強く依存している。これは、複数の不純物存在下で、結晶成長を阻害する不純物を除去しても、結晶成長速度の増加により母液取込み量が増え、最終的な結晶純度向上にはつながらない場合があるということである。しかし、結晶成長を阻害する不純物を除去することにより、ある結晶純度を維持するための初期過飽和を低減できることには意味がある。

土論文では、結晶成長速度が増加した場合に生産効率がどの程度増加するのかを定量化する方法、複数の不純物が存在する下水汚泥から吸着剤と濃縮操作を用いて不純物含有量が低い無機リン化合物を高効率で回収する方法についても述べている。

最後に、本研究を行なうにあたり、3年間熱心にご指導いただきました東京農工大学大学院工学府・滝山博志教授に心からお礼申し上げます。

なお、本稿は、分離技術誌Vol.42, No.2(2012)に掲載された内容で、このたび分離技術会の許可を得て、転載するものであります。

## 6 参考文献

- 1) Asakuma, Y., M. Nishimura, M. Kimura, H. M. Ang, M. O. Tade, K. Maeda and K. Fukui; *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 424–431 (2007).
- 2) Rauls, M., K. Bartosch, M. Kind, St. Kuch, R. Lacmann and A. Mersmann; *J. Cryst. Growth*, **213**, 116–128 (2000).
- 3) Zhu, Y., P. Demilieb, P. Davoineb, T. Cartageb and M. Delplancke-Ogletreea; *J. Cryst. Growth*, **275**, 1333–1339 (2005).
- 4) Davey, R.J.; *J. Cryst. Growth*, **34**, 109–119 (1976).
- 5) Al-Jibbouri, S. and J. Ulrich; *Cryst. Res. Technol.*, **36**, 1365–1375 (2001).
- 6) Hamdona, S.K. and U.A. Al Hadad; *J. Cryst. Growth*, **299**, 146–151 (2007).
- 7) Davey, R.J. and J. Garside; “*From Molecules to Crystallizers*”, pp.42–43, Oxford University Press (2001).
- 8) Doki, N., N. Kubota, M. Yokota and A. Chianese; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **35**, 670–676 (2002).
- 9) Jagadesh, D., N. Kubota, M. Yokota, A. Sato and N.S. Tavare; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **29**, 865–873 (1996).

## 4 結論

本研究では、無機リン化合物の生産において、結晶純度を維持しながら生産効率を向上する操作指標の確立を目標として、複数の不純物が結晶純度と結晶成長速度の両方にどのような影響を及ぼすのかについて考察した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 複数の不純物存在下での単結晶および結晶粒子群の成長で、EDTAを添加することにより、結晶成長を阻害する不純物(Ca<sup>2+</sup>)が捕捉され、結晶成長速度が回復した。

(2) 結晶成長を阻害する不純物の有無によらず、結晶成長速度を同一にした場合、結晶粒子群の純度はほぼ同一になった。すなわち、結晶成長を阻害する不純物が存在しなければ、ある結晶純度を維持するための推進力を低減できることが分かった。

以上より、複数の不純物存在下での結晶生産で、結晶純度を維持しながら生産効率を向上するための操作指標を確立することができた。

## 5 おわりに

本稿では、実プロセスにおいて、無機リン化合物の結晶純度を維持しながら生産効率を向上する方法を紹介したが、この他博

## 英文要旨

Crystallization of inorganic phosphorus compound has been carried out in the presence of admixture impurities assuming a real process. As a result, it has been learned about the mechanism of which the influence on the crystal growth rate and the crystal purity is different depending on kinds of impurities. The crystal growth rate does not necessarily recover, even if the impurity which influences the crystal purity is removed. If an impurity which inhibits the crystal growth is present, the driving force to achieve the current crystal purity can be lowered by removing the impurity, and as a result it leads to the productivity advancement. As mentioned above, the operational guideline has been established for the productivity advancement while maintaining the crystal purity in a real process in which admixture impurities are present by the present study.



著 者  
氏名 西田 貴裕  
Takahiro NISHITA  
所属 研究開発本部  
研究管理部