

M116

無機リン化合物の成長速度改善と製品結晶品質

(日本化学工業)○(法)西田 貴裕*・(東農工大院 BASE)(正)滝山 博志

【背景・目的】

晶析操作では、液中不純物が結晶成長に影響を及ぼすことが知られていて¹⁾研究例も多い。しかし、複数の不純物(夾雑不純物)が結晶成長に関係している場合の不純物と製品結晶品質についての考察はまだ充分ではない。

そこで、本研究では無機リン化合物を対象として、実プロセス溶液中の複数の不純物(夾雑不純物)の存在が、成長速度と製品結晶品質にどのような影響を及ぼすのか考察することを目的とした。

【実験方法】

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で、水溶液中の晶析では水和物を形成する。純水に精製無機リン化合物を溶解した「擬似純粋系(pseudo-pure)」と、複数の不純物(夾雑不純物)を含む実プロセスの水溶液を用いた「不純物系(impure)」の2種類の系で成長速度測定を行なった。

成長セル内に、40℃飽和水溶液と精製無機リン化合物の種晶を入れ、冷却速度 0.5℃/min で 30℃まで線形冷却し、30℃に保持した状態で種晶の成長速度を測定した。成長速度は、光学顕微鏡下で種晶を 15min 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 1 既報²⁾で定性的に分かった Ca イオンによる成長阻害作用について、その定量化を目的として、「擬似純粋系」に Ca イオン 10ppm(溶液質量比)を添加し、5 個の種晶の平均成長速度を測定した。

実験 2 成長速度改善を見込み、「不純物系」に EDTA25~200ppm(溶液質量比)を添加し、5 個の種晶の平均成長速度を測定した。本研究で用いた EDTA の分子式は $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ である。

実験 3 精製無機リン化合物を再結晶によりさらに 2 回精製したものを純水に溶解(これを「再結晶系(recrystallization)」とする)し、これを用いて 40℃飽和水溶液を作製し、5 個の種晶の平均成長速度を測定した。

【実験結果と考察】

実験 1 **Figure 1** より、プロットの傾きを求め、平均成長速度とした。**Figure 1** 中の直線は、Ca イオン無添加の場合の成長直線である。Ca イオン 10ppm を添加した場合、平均成長速度が $170 \mu m/hr$ から $111 \mu m/hr$ まで、約 35%減少することが分かった。

実験 2 **Figure 2** に、EDTA 濃度と成長速度の関係を示した。「擬似純粋系」と「不純物系」共に、EDTA 濃度が増加するにしたがい、成長速度が改善した。特に、「不純物系」に EDTA を 150ppm 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。

本研究では、「擬似純粋系」に精製無機リン化合物を用いたが、この精製品に含まれている微量の不純物が結晶成長に影響したと考えられ、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と考えられる。

実験 3 **Figure 3** より、プロットの傾きを求め、平均成長速度とした。**Figure 3** 中の直線は、2 回精製前の「擬似純粋系」での成長直線である。2 回精製品を用いた「再結晶系」の場合、平均成長速度が $170 \mu m/hr$ から $294 \mu m/hr$ まで、約 70%増加することが分かった。「擬似純粋系」に、本製品由来の不純物が含まれていたことが裏付けられた。

【まとめ】

無機リン化合物を対象として、複数の不純物の存在が成長速度など結晶成長現象に及ぼす影響について考察した。本製品由来の不純物の存在が成長速度を抑制していることが明らかになり、本対象系の場合、不純物を捕捉することにより、操作条件次第では成長速度を約 2 倍に向上することができた。

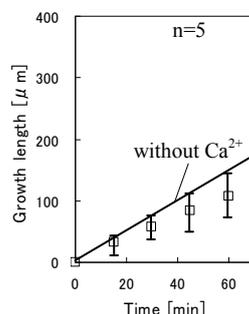


Fig.1 Changes in growth length of seed crystals with Ca^{2+} 10ppm

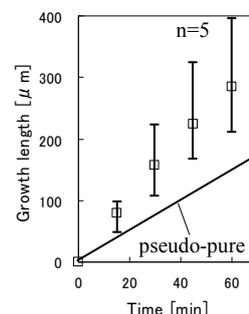


Fig.3 Changes in growth length of seed crystals in recrystallization system

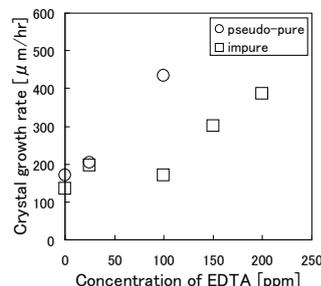


Fig.2 Effects of EDTA concentration on seed crystal growth rate

【参考文献】

- 1)例えば、Myerson, A. S. : “Handbook of Industrial Crystallization”, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann (2001)
- 2)西田ら : “分離技術会年会 2009 技術・研究発表講演要旨集”, S6-4 (2009)

* E-mail: takahiro.nishita@nippon-chem.co.jp