

## リン酸の結晶化

迫 村 寿 男  
木 本 龍 男  
松 重 精 二

## Crystallization of Phosphoric Acid

Toshio Sakomura

Tatsuo Kimoto

Seiji Matsushige

Phosphoric acid may be prepared, and placed on the market in more conveniently in solid form than in conventional liquid form.

The probable merits are the effective purification in the process of crystallization, as well as the lowering handling cost owing to the reduction in volume.

The studies were made to obtain experimental data for the crystallization of phosphoric acid.

The results of experiment are summarized as follows:

- 1) Solubility of phosphoric acid, containing ppm order impurities, were measured at 24~28°C. Effect of impurities on solubility was small, and data were analogous to the literature.<sup>(2)</sup>
- 2) Supersaturation degree was about 15g/l at 25°C.
- 3) Rate constant of growth obtained by Single Crystal Method was  $K=10^0 \sim 10^{-1}$  [g/cm<sup>2</sup>·min·(g/ml)] at 28°C.
- 4) Crystal of  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  failed to absorb moisture in the air of 25°C, 5% Relative Humidity.
- 5) In the phosphoric acid solution free settling velocity of  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  crystal followed Allen's Eq.

## 1. ま え が き

この研究を始めた動機は、当社の抽出法による高純度のリン酸が冬期に時折凍結し、その際大粒径結晶が比較的短時間に生成することに由来する。オルソリン酸には  $P_2O_5$  72.5% の無水物結晶（単斜晶系）と  $P_2O_5$  66.4% の $\frac{1}{2}$ 水和物結晶（斜方晶系）等が存在する。リン酸を結晶化すれば固体濃縮リン酸となり、輸送費等が軽減される可能性も多く、又不純物の除去にも効果をあげるものと考えられる。ここではリン酸の結晶化に必要な基礎データのうち、オルソリン酸一水系の飽和及び過飽和溶解度、 $\frac{1}{2}$ 水和物の成長速度、 $\frac{1}{2}$ 水和物の吸湿性、ならびにリン酸溶液中での $\frac{1}{2}$ 水和物の自由沈降について報告する。

## 2. リン酸濃度測定法

## a. アルカリによる中和滴定

実験に用いたリン酸（脱塩酸槽抜き出し）は不純物量が少いので、アルカリによる中和滴定法により濃度を決定した。リン酸は代表的な三塩基性酸で三段に解離し、解離定数は  $K_1=10^{-2} \sim 10^{-3}$ ,  $K_2=10^{-7} \sim 10^{-8}$ ,  $K_3=10^{-12}$  である。したがって第2当量点における pH は 9.5~10.0 である。Fig. 1 はリン酸溶液を N-NaOH で中和した時の滴定曲線である。これより pH=9.25 を第2当量点と定め、pH meterと指示薬Thymolphthaleinを併用し、リン酸溶液約 1ml を N-NaOH にて滴定した。リン酸濃度は次式で計算される。

第2当量点では

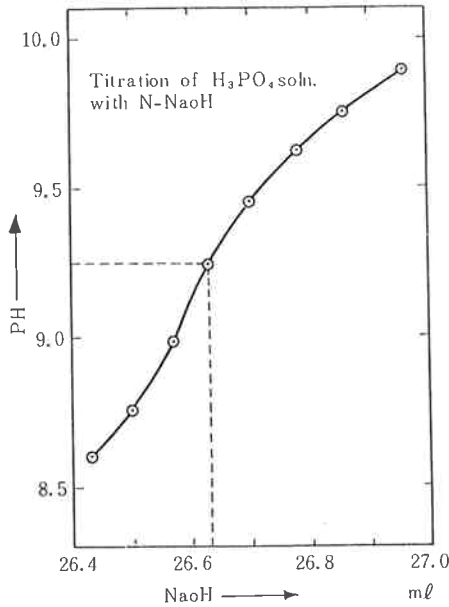
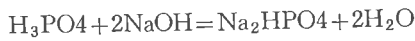


Fig. 1 Titration curve. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> soln. with NaOH



$$\text{wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{ml of N-NaOH}}{\text{wt. of sample (g)}} \times 4.9$$

b. リン酸濃度と密度との関係

すでに純物質については種々の Table に記載されている。実験に用いた脱塩リン酸には若干不純物が含まれているので再検討した。結果は Table 1 に示す通りで、純リン酸の場合とほとんど変わらない。

Table 1 Density of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> soln.

| $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] | wt%   |
|-----------------------------|-------|
| 1.783                       | 93.12 |
| 1.7725                      | 92.31 |
| 1.765                       | 91.89 |
| 1.757                       | 91.27 |
| 1.742                       | 89.99 |
| 1.719                       | 87.83 |
| 1.708                       | 87.04 |
| 1.691                       | 85.63 |

3. 飽和溶解度及び過飽和溶解度

飽和溶解度は Smith<sup>1)</sup> ら, Ross<sup>2)</sup> らが純粋なリン酸について測定している。Fig. 2 は Ross らの結果である。23.5°C 94.7 wt% の共析点を境として ½ 水合物および無水物が存在する。融点はそれぞれ 29.3°C, 42.3°C である。本研究では ½ 水合物を主たる対象としたので、リン酸濃度 91wt% 以下の領域で脱塩リン酸について飽和溶解度を測定した。過飽和溶解度は測定条件

により大巾に変動するものであるから参考程度の値を記す。

次に飽和溶解度および過飽和溶解度の関係について述べる。Fig. 3 において AA' を飽和溶解度曲線, BB' を過飽和溶解度曲線とすれば, AA' と BB' の間は結晶

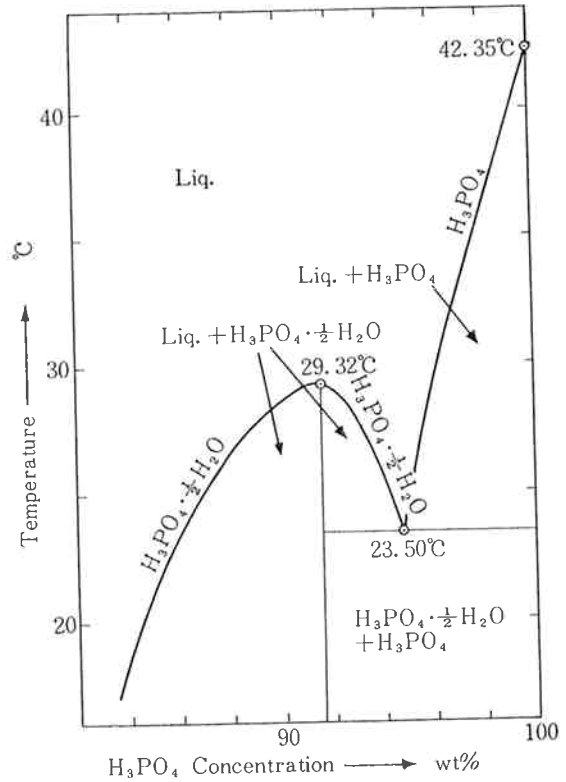


Fig. 2 Phase diagram, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system by Ross and Jones

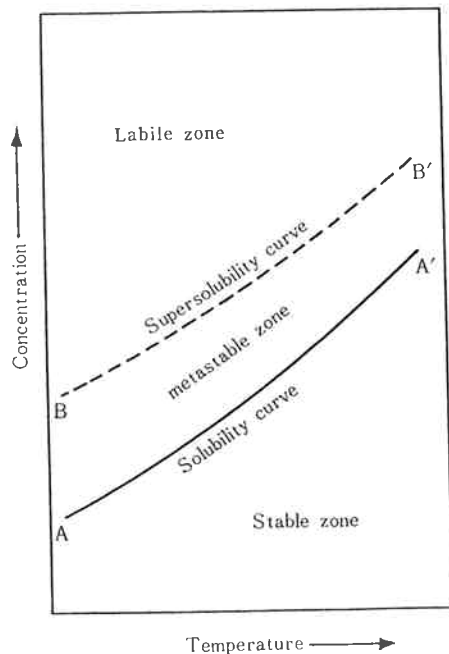


Fig. 3 Concept of Supersaturation

核の自然発生に対して metastable(準安定)な領域で、この状態にある溶液に種晶を添加すると、種晶の成長は促進されるが結晶核の自然発生は起らないとされている。この場合、ある温度における過飽和溶解度と飽和溶解度の差を過飽和度と呼び、溶液濃度または温度で表わす。

#### a. 実験方法

##### 1) 飽和溶解度の測定

一定濃度のリン酸溶液を 300ml 広口ビンの首部まで入れ、かきまぜ機および試料採取口を取り付けたゴムセンでふたをし所定温度の恒温槽につける。約30分後ゴムセンを取りはずし、50~100g の 1/2 水和結晶を投げゴムセンをつけてかきまぜを開始する。2Hr 後かきまぜを止めしばらく静置して結晶を沈降せしめ、上ズミ液を 5 ml のメスピペットにて採取し、予め秤量した共セン付き秤量ビン 3 個にその約 1 ml ずつを注ぎ入れ 3 sample を作る。上ズミ液中には肉眼でようやく観察できる位の微結晶が残っており、室温が測定温度より低い場合にはピペット中に結晶が析出するのでピペットは予熱して使用した。sample の重量を秤量しイオン交換水にてビーカーに移し入れ中和滴定によりリン酸濃度を求めた。sample を採取したらすぐかきまぜを再開し、2 Hr 後に同様の操作でリン酸濃度を測定する。このようにして求めた 2 回の測定値が誤差範囲内で一致したら、その値をその温度における飽和溶解度とする。1 例を除いて実験は結晶が溶解する方向に進めた。温度の調節は  $\pm 0.03^\circ\text{C}$  であった。

##### 2) 過飽和溶解度の測定

まず恒温槽温度を目標温度より  $0.5\sim 1.0^\circ\text{C}$  高く調節する。恒温槽温度において飽和状態にあるリン酸溶液を 1 l の広口ビンの首部まで入れ、かきまぜ機及び試料採取口のついたゴムセンで密封し恒温槽中に約30分間放置する。リン酸溶液の温度が安定したら、種晶 1 個を加え 400~500 rpm でかきまぜ、 $0.1^\circ\text{C}/30\text{min}$  の冷却速度で温度を下げ結晶核発生の有無を調べる。結晶核が発生した時の温度および溶質濃度を過飽和溶解度曲線上の点とする。

#### b. 実験結果及び考察

飽和溶解度測定の際のリン酸濃度の時間的変化を Fig. 4 に示す。文献値を参考にして初期濃度を設定したので濃度変化は極めて少い。点は 3 つの測定値の平均である。28°C では溶液濃度の高い方からも測定してみた。この実験の場合、結晶の析出、溶解のどちらから攻めても結果は全く同一であった。飽和溶解度は Fig. 5 に示されるように Ross らの値と狭い温度範囲で一致した。脱塩リン酸には ppm order の金属イオンおよび有機物が存在するが、飽和溶解度に与える影響はないと考えら

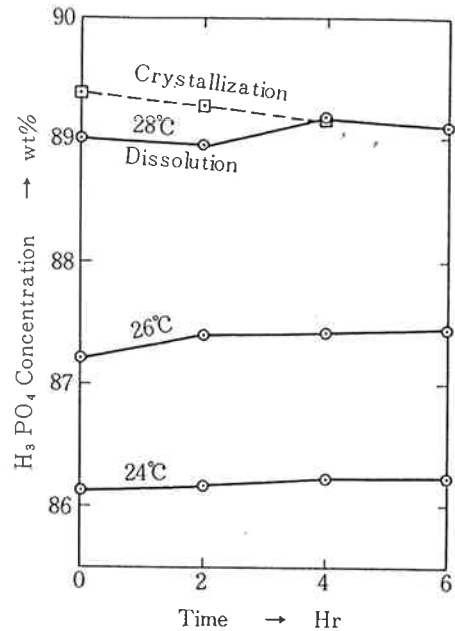


Fig. 4 Change of Concentration in dissolution and crystallization

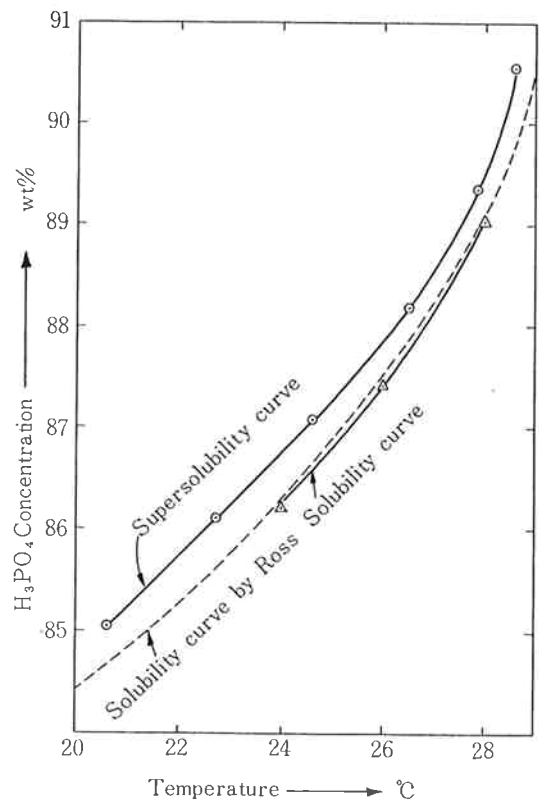


Fig. 5 Solubility and Supersolubility curve for  $\text{H}_3\text{PO}_4$  soln.

れる。過飽和度は  $25^\circ\text{C}$  において  $0.9^\circ\text{C}$ ,  $15\text{g/l}$  位である。比較のため  $\text{NH}_4\text{Cl}$  および  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  について記すと  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :  $0.7^\circ\text{C}$ ,  $1.7\text{g/l}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  :  $20^\circ\text{C}$ ,  $12\text{g/l}$  である。

4.  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  の成長速度

測定方法として、(1)濃度法、(2)単結晶法、がある。(1)は粒度一定の多数の結晶を過飽和溶液に投じ、溶液濃度の時間的変化より成長速度を求めるものであるが、 $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ においては潮解性が激しく、種子結晶のフルイ分けが困難であり不適當である。これに対し、ただ1つの結晶を対象とし、その重量および表面積変化から成長速度を求める単結晶法は、 $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ の場合 g-order の単結晶が容易に得られるので極めて有利である。成長速度が過飽和濃度の1次に比例するものとして、成長速度定数Kを次の式にて算出した。

$$K = \frac{W - W_0}{A_m \cdot S \cdot \theta}, \quad A_m = \frac{A^{\frac{3}{2}} - A_0^{\frac{3}{2}}}{3(A^{\frac{1}{2}} - A_0^{\frac{1}{2}})}$$

K ; rate constant of crystal growth  
[g/cm<sup>2</sup>·min·(g/ml)]

W ; weight of crystal at time  $\theta$  [g]

W<sub>0</sub> ; initial weight of crystal [g]

A<sub>m</sub> ; average surface area of crystal [cm<sup>2</sup>]

A ; surface area of crystal at time  $\theta$  [cm<sup>2</sup>]

A<sub>0</sub> ; initial surface area of crystal [cm<sup>2</sup>]

S ; supersaturation [g/ml]

$\theta$  ; time [min]

## a. 実験方法

糸を結びつけた結晶を、過飽和溶液中で一旦成長せしめ、測定に便利な形状、大きさを持たせる。この結晶を1ℓ 広口ビン中のリン酸溶液に吊り下げて恒温槽中で成長せしめ、数時間後にとりだして重量および表面積を測定する。潮解性が激しいので寸法測定は石油エーテル中で行なった。結晶の成長時は、溶液のかきまぜは行なわなかった。

## b. 実験結果及び考察

Table 2 Growth rate data of  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 

| Exp. No.                       | 1     | 2     | 3     | 4     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| t °C                           | 28.5  | 28.5  | 28.0  | 28.0  |
| C wt%                          | 90.05 | 90.20 | 89.96 | 90.19 |
| $\theta$ min                   | 300   | 300   | 300   | 300   |
| W <sub>0</sub> g               | 7.49  | 0.65  | 3.42  | 6.75  |
| W g                            | 8.32  | 1.03  | 4.57  | 9.84  |
| A <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> | 19.4  | 5.30  | 12.8  | 17.8  |
| A cm <sup>2</sup>              | 20.5  | 6.42  | 14.7  | 23.4  |
| *S g/l                         | 16    | 21    | 27    | 35    |
| K×10                           | 4.76  | 5.64  | 5.69  | 7.84  |

[g/cm<sup>2</sup>·min·(g/ml)]

\* S as  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

成長速度定数Kは10<sup>-1</sup>のorderで、過飽和濃度と共に増加する傾向にある。NH<sub>4</sub>Clの10<sup>-2</sup>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、NaHCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの10<sup>-3</sup>に比較して大である。しかもとり得る過飽和濃度がNH<sub>4</sub>Clなどより大きいので、成長速度は表にも示されているように極めて大きい。

5.  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  の吸湿性

$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ の成長速度は極めて大で容易に大粒径結晶が得られる反面その吸湿性も激しく結晶の取り扱いには慎重を要する。 $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ の安定性を調べるため、温度および湿度をかえて吸湿量を測定した。吸湿速度式は次のように表わされる。

$$\frac{dW}{d\theta} = K \cdot A \cdot (p_1 - p_s)$$

W ; weight of absorbed moisture

$\theta$  ; time

K ; rate constant of absorption

A ; total surface area of absorbent

p<sub>1</sub> ; partial pressure of water vapor in the air

p<sub>s</sub> ; partial pressure of water vapor  
in the saturated solution of absorbent

この外に温度、吸湿する物質の水に対する溶解度、雰囲気の流れが考えられる。

## a. 実験方法

湿度の調整はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を用いて行なった。Fig. 6に示す1ℓの広口ビンに恒温槽中に置いた。 $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 結晶はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のデシケーター中で1week以上乾燥したものを使用した。3.5~8メッシュの結晶約2g

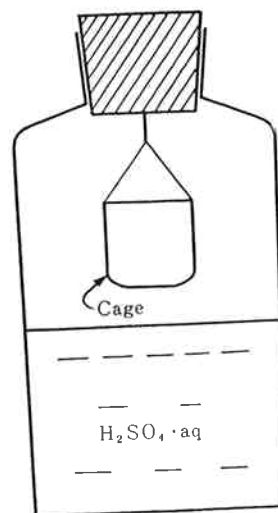


Fig. 6 Absorption Apparatus

を径 3cm 高さ 3cm の秤量ビンにとり表面を平らにして再び P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> デシケーター中に一夜放置し、翌日共センをつけて秤量し広口ビン中の Cage の中に置く。一定時間毎に広口ビンから取り出しすばやく秤量して吸湿による重量増加を測定し結晶の表面状態を観察した。

b. 実験結果及び考察

リン酸水溶液の飽和溶解度、水蒸気圧より H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · ½H<sub>2</sub>O 結晶の臨界湿度を求め Fig. 7 に示す。結晶中

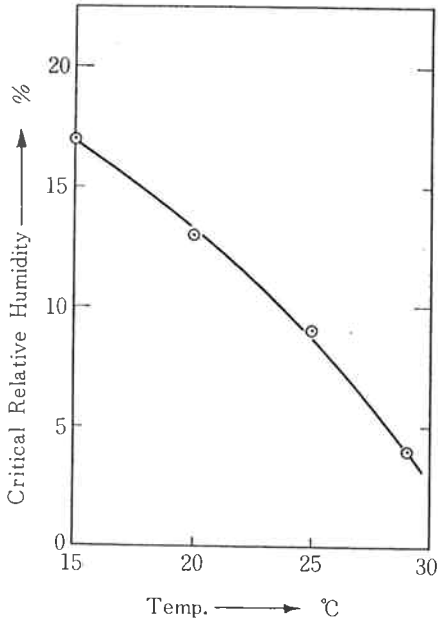


Fig. 7 Critical Relative Humidity of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · ½H<sub>2</sub>O

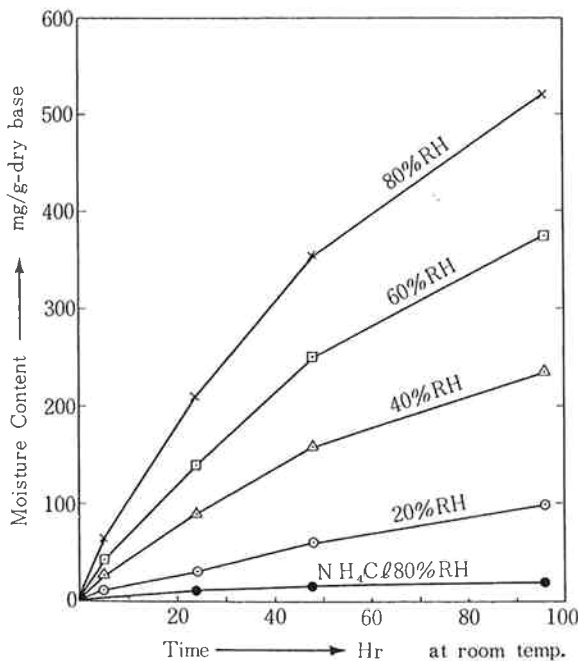


Fig. 8 Effect of Relative Humidity on Absorption Rate of Moisture

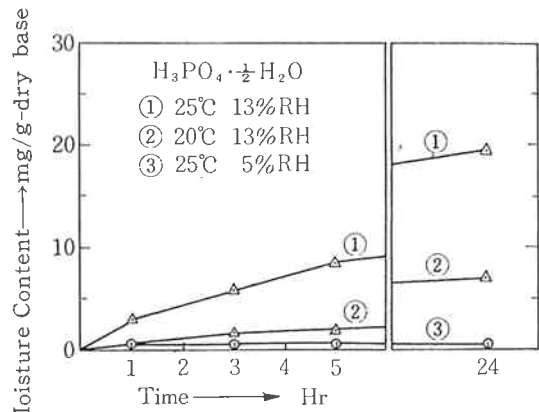


Fig. 9 Effect of Relative Humidity on Absorption Rate of Moisture

の不純物はこの臨界湿度を変動させる。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · ½H<sub>2</sub>O 結晶の吸湿性を室温で調べたのが Fig. 8 である。相対湿度20%では 24Hr までは固相が完全な形で残存している。48Hr では液相が固相より多くなっている相対湿度 80%では 24Hr で完全に固相がなくなり液相のみである。相対湿度の小さい所で恒湿槽を用いて温度変化 ± 0.1°C にて吸湿量を調べた結果を Fig. 9 に示す。実験開始後 24Hr では、曲線①では表面に幾分液相が現われて湿っぽくなっている。曲線②では液相がやっと認められる。曲線③は全然変化がない。この結果より結晶中の不純物による臨界湿度の変化は極めて小さいものと思われる、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · ½H<sub>2</sub>O 結晶の臨界湿度についてはほぼ Fig. 7 に示す関係が成立しているものと考えられる。又吸湿速度は先に掲げた式に示すように表面積に比例するので、大粒径結晶はその点で有利である。

6. リン酸溶液における H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · ½H<sub>2</sub>O 結晶の自由沈降

自由沈降の速度式としては下に示す Stokes, Allen, Newton の三式がある。リン酸溶液中での結晶の挙動に適用される式を見出すため実験を行なった。

Stokes' Eq. (Re > 1)  $v_{\infty} \propto D_p^2$

Allen's Eq. (1 > Re < 500)  $v_{\infty} \propto D_p$

Newton's Eq. (Re > 500)  $v_{\infty} \propto D_p^{1/2}$

$v_{\infty}$  ; terminal velocity

$D_p$  ; crystal size

a. 実験方法

内径 4cm 高さ 120cm のガラス管を垂直に立て下端を塞ぐ。ガラス管内にリン酸溶液を満たす。ガラス管上部より寸法測定済みの結晶 1 個を投入し、落下速度が等速になる位置より下方で沈降速度を測定する。ここで使

用したリン酸結晶は Fig. 10 のような形状のものである。落下距離は結晶の大きさに応じて、15, 30, 60cm とかえ、落下に要した時間から沈降速度を求めた。用いたリン酸溶液の物性は

|  |                        |
|--|------------------------|
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentration | 85.6wt%                |
| Temp.  | 24.5°C                 |
| $\rho$                                       | 1.692g/cm <sup>3</sup> |
| $\mu$  | 40c.p.                 |

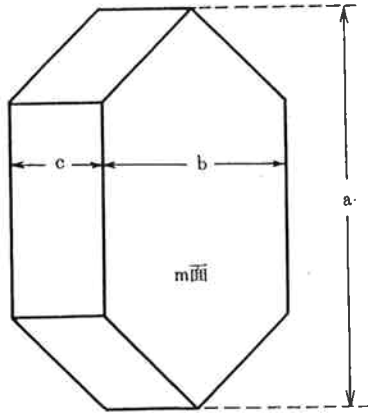


Fig. 10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O Crystal

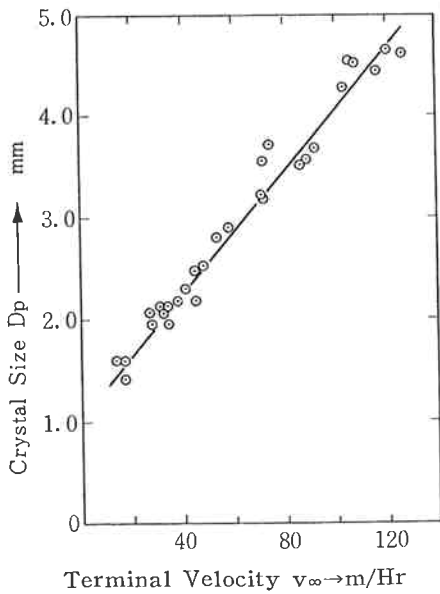


Fig. 11 Terminal velocity of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O crystal in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> soln.

b. 実験結果及び考察

結晶が沈降する際、結晶のm面は進行方向に垂直であった。m面の表面積は他のどの面よりも大きいので、沈降の際受ける抵抗は最大と考えられる。すなわち v<sub>∞</sub> はこの場合最小値をとっている。従って Re は上記の物性値より計算した値 0.3~7 より小さい値をとることはない。

代表粒径 D<sub>p</sub> としては  $\sqrt[3]{abc}$  を用いた。結晶寸法には、a>b>c, a/c=2~3.5 の関係がある。D<sub>p</sub>-v<sub>∞</sub> の関係を Fig. 11 に示す。D<sub>p</sub>の全範囲において v<sub>∞</sub>∝D<sub>p</sub> なる関係が成立している。すなわち Allen の式が適用される。

7. む す び

- 1) 当社脱塩リン酸について 25°C 近傍にて H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 系飽和溶解度を調べた。共存する不純物の影響は少くほぼ文献値と一致した。
- 2) 過飽和溶解度を測定し、25°C にて過飽和度は 15 g/l であった。
- 3) 成長速度定数はほぼ 10<sup>-1</sup>[g/cm<sup>2</sup>·min.(g/ml)] の order である。安定過飽和領域も巾が広いので、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O 結晶の成長は極めて大きなものとなる。
- 4) 25°C, 相対湿度 5% では H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O 結晶の吸湿現象は進行しない。
- 5) 25°C, 86wt% のリン酸溶液中で、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O 結晶の自由沈降速度は Allen の式に従う。

文 献

- 1) A. Smith, A.W.C. Menzies ; J. Am. Chem. Soc. 31, 1183 (1909).
- 2) W. H. Ross, R.M.Jones ; ibid. 47, 2165 (1925)