

Pイノベーション

— 高純度リン素材の生産力革新によるリン循環産業の創造 —





ATLAS
リンアトラス研究所

〒162-8480
東京都新宿区若松町2番2号
早稲田大学先端生命医科学センター内
リンアトラス研究所



早稲田大学 先端生命医科学センター
Center for Advanced Biomedical Sciences, Waseda University

提案者

大竹久夫
早稲田大学総合研究機構リンアトラス研究所 客員教授
リン資源リサイクル推進協議会 会長

長坂徹也
東北大学大学院工学研究科 教授
リン資源リサイクル推進協議会 副会長

國貞眞司
三國製薬工業株式会社 代表取締役 社長

津下 修
株式会社神戸製鋼所エンジニアリング事業部門 技師長

上田浩三
日立造船株式会社 環境事業本部 担当部長

平成 27 年 9 月 20 日

表紙写真

オランダ旧 Thermphos International 社の黄燐製造工場 (W. Schipper 博士提供)。欧州唯一の高純度リン素材生産拠点であったオランダの Thermphos International 社は、2020 年までに黄燐製造原料のすべてをリン鉱石から下水汚泥焼却灰や肉骨粉などの二次リン資源に転換する計画であったが、2011 年にカザフスタンのダンピング攻勢に敗れやむなく倒産するに至った。以降、欧州内には高純度リン素材生産拠点がなくなり、リンの循環再利用に大きな打撃となっている。欧州は今、高純度リン素材生産拠点の復活をめざしているが、黄燐製造のための大量の電力消費や天然放射性物質を含む廃棄物の問題などがネックとなり容易に前に進めずにいる。

取扱注意

本冊子は、平成 26-27 年度に経済産業省近畿経産局環境・リサイクル課において開催された未利用国内リン資源活用研究会での議論を参考にして、早稲田大学総合研究機構リンアトラス研究所が中心となり、上記 5 名の研究会参加者による提案を取りまとめたものである。本冊子に記載された内容は、経済産業省近畿経産局環境・リサイクル課の見解でも、未利用国内リン資源活用研究会の意見でもない。また、本冊子は一般への公開を意図して作成されたものではなく非売品であり、本文および資料篇で引用した図表や写真の一部には、今後引用の許諾を必要とするものが含まれている可能性もあるので、本冊子を文献として引用することは避けて頂きたい。



口絵-1 中国貴州省開磷のリン鉱石

貴州省開磷地区は中国でも最高品質のリン鉱石の産地として知られている。現在中国には約37億トンのリン鉱石埋蔵量があるとされているが、高品位リン鉱石はその約1割程度しかない。



口絵-2 開磷企業グループの黄磷原料の倉庫

写真中央手前からリン鉱石、珪石(灰色)および石炭(黒色)。写真左隅にはリン含有量が少なく排除された石屑が積みされている。



口絵-3 開燐企業グループのリン鉱石採掘場入口

リン鉱石の採掘はすでに地下約600mまで進んでおり、将来的には地下1,200mまで掘り進める計画がある。



口絵-4 開燐企業グループのリン鉱石採掘場へ続くトンネル

リン鉱石採掘の様子は地上の中央管理室で常時モニタリングされている。採掘作業の機械化と自動化が進んでいるが人手も必要であり、平均年齢三十歳の若い作業員約100名が1日三交代で働いている。

Pイノベーション

－高純度リン素材の生産力革新によるリン循環産業の創造－

リンは食料の生産に絶対的に必要であるが、世界の大半の国にはリン鉱石資源が存在しない。工業用に必要な高純度リン素材(黄燐 P_4)の生産は莫大な電力を必要とし、世界で毎年約 150 億 kWh もの電力がそのために消費されている。国民の食の安全と産業へのリン原料の安定供給には、高純度リン素材を生産する技術力が必要であるが、リン鉱石を電気炉内で炭素熱還元する現在の技術は電力を大量に消費するため、リン鉱石資源をもたず電力問題にも悩むわが国では、高純度リン素材を生産することは不可能とされている。Pイノベーションでは、濃縮燐酸(H_3PO_4)からの P_4 への変換であれば電力消費を大幅に削減できる可能性に着目し、①国内未利用資源からリン原料を調達し、②電力を消費しない加熱(太陽集光照射など)や還元・酸化反応場の制御により大幅に省エネ化を実現して濃縮燐酸を製造し、③マイクロ波誘電加熱などにより効率良く P_4 に変換することで、高純度リン素材の国内生産を可能とする技術イノベーションに挑む。高純度リン素材生産拠点が基軸となり、国内二次資源からのリン原料調達技術も革新することで、日本をリン資源の制約から解放し、リン循環利用を可能とする産業基盤を構築する。

1. はじめに

リン(元素記号 P)は生命に不可欠な元素であり、食料生産においてはこれに代替するものがない。リンはまた、電子部品(半導体 GaP、液晶パネルアルミエッチング剤、二次電池正極材や燃料電池イオン交換膜)、自動車(車体鋼板表面処理液や二次電池 LiPF₆ 電解液)、医薬品(皮膚炎治療薬や骨粗しょう症治療薬)、食品(肉結着剤、酸味料、酸化防止剤や乳化剤)、プラスチック(難燃剤や安定剤)など広範な産業分野で、重要な素材として使用されている(図 1、資料篇 6-10)。



図 1 リンは食料生産のための肥料以外にも実に様々な分野で必要とされている。

人類は今、リンのほぼ総てを天然資源であるリン鉱石に依存しているが、自然界でリン鉱石が生成し採掘できるようになるには何千万年もの長い年月がかかるため、リン鉱石は人類にとり事実上非再生可能な資源と言える(口絵 1-4)。第二次世界大戦後人類は食料生産のためにリン鉱石資源を急速に消費してきたため、品質が良く採掘しやすいリン鉱石から枯渇が進行している。世界で品質のよいリン鉱石の争奪戦が始まる一方で、品質の良くないリン鉱石には、Cd、As、Hg などの有害重金属類や ^{238}U 、 ^{226}Ra や ^{232}Th などの天然放射性物質が多く含まれ、これらのリン鉱石から製造された肥料の長期使用による農地への有害物質の蓄積が懸念されている。

一方、食品、電子部品や医薬品などの製造に必要な高純度リン素材である黄燐(化学式 P_4)は、リン鉱石を温度 $1,300\text{-}1,400^\circ\text{C}$ の電気炉内で炭素熱還元して得られる(挿入写真 1-4)。しかし、この方法では 1 トンの P_4 製造に約 14,000 kWh もの電力が必要となるため、電力問題をかかえるわが国は高純度リン素材を国内で生産することができず、年間約 1.5-2 万トンの P_4 をすべて海外から輸入している(資料編 5)。現在世界で行われているリン鉱石からの P_4 の生産には、電力の大量消費に加え、天然放射性物質のダスト濃縮や有害重金属スラグの大量発生の問題もあり、海外でも P_4 生産は困難に直面している(図 2)。



図 2 リン鉱石からの黄燐製造では大量のスラグが発生する(写真 Thermphos International 社提供)。

現在、 P_4 生産国は中国、米国、カザフスタンおよびベトナムにほぼ限られており(資料篇 1-4)、 P_4 の輸出を禁止している米国を筆頭に、 P_4 は生産国において戦略物資として囲い込まれ、わが国の P_4 輸入は年々厳しさを増している(資料篇 5)。高純度リン素材を国内生産するには技術イノベーションが絶対的に必要であるが、食料の生産に代替できる元素がないリンは、従来の元素戦略の枠内では扱いきれない。また、他の元素(レアメタルやレアアース)のリサイクルとは異なり、リンのリサイクルは経済的理由に止まらず、リンそのものが人類の生命活動の営みと地球上での生存に絶対的に必要であることから、その重要性は他の元素と同列に議論することは適当でない。

2. イノベーションのポイント

リン鉱石を電気炉内で炭素熱還元する今の技術では、わが国が年間に消費する 1.5-2 万トンの P_4 を生産するためには、約 3 億 kWh もの電力が必要となる。わが国のハイテク産業は高純度の燐酸も必要とするが、その多くは輸入した P_4 を P_2O_5 に空気酸化後に水添して製造されている(乾式燐酸と呼ぶ)(資料篇 6-7)。リン鉱石に硫酸を加えて燐酸を溶かし出し石膏(CaSO_4)と分離して製造する湿式法もあるが、この方法では P_4 は得られず燐酸の純度や可能な濃縮率も原料リン鉱石の品質に依存する(図 3、挿入写真 5-8)。したがって、 P_4 生産技術を革新しない限り、将来にわたりわが国が高純度リン素材を国内生産することは考えられない。



写真-1 中国湖北省興発企業グループの黄燐製造工場

興発企業グループは世界最新の黄燐製造工場を有する。左右の建屋内にある2つの電気炉で年間約2万トンの黄燐を製造している。黄燐製造に大量の電力が必要なため、電気料金の安い時間帯だけ工場を稼働させている。



写真-2 興発企業グループの黄燐製造工場の原料投入棟

原料リン鉱石は約180km離れた鉱山から搬入され、左側上部に見えるベルトコンベヤーで電気炉に投入される。原料投入棟の背後に見えるタンクは電気炉から出る一酸化炭素の貯留槽。



写真-3 開燐企業グループの黄燐製造工場

開燐地区の高品位リン鉱石を原料に黄燐を製造している。中国政府は採算性の良くない中小の黄燐工場を閉鎖させる方針をとっており、中国の黄燐生産量は減少に向かっている。



写真-4 開燐企業グループの黄燐製造電気炉

建屋内に2つの電気炉があり、それぞれ6本の電極を使い電気抵抗による発熱により加熱している。写真手前にみえる円柱が電極の頭部で、電気炉本体は写真下側にある。



写真-5 開磷企業グループの磷酸工場

写真中央左にある建屋が湿式法による磷酸製造プラント。リン鉱石は製造プラントの右奥にあるベルトコンベヤーで採掘場から運びこまれる。



写真-6 中国湖北豊利化工有限公司の磷酸製造工場

湿式法は大量に電力を消費することはないが、原料に金属成分が多く含まれると磷酸の精製および濃縮が難しくなる。このためマグネシウム含有率の高いリン鉱石は原料として使用できない。



写真-7 開磷企業グループの磷酸工場から排出された燐石膏の山

湿式法では磷酸製造量の約5倍の燐石膏が副産物として出る。燐石膏をいかに有効利用するかは、中国のリン産業における最大の関心事の一つである。



写真-8 開磷企業グループの燐石膏を建材に加工する工場

開磷のリン鉱石は品質がよいため副産物の燐石膏にも有害物が少ない。燐石膏はレンガやタイルに加工され建材として有効利用されている。

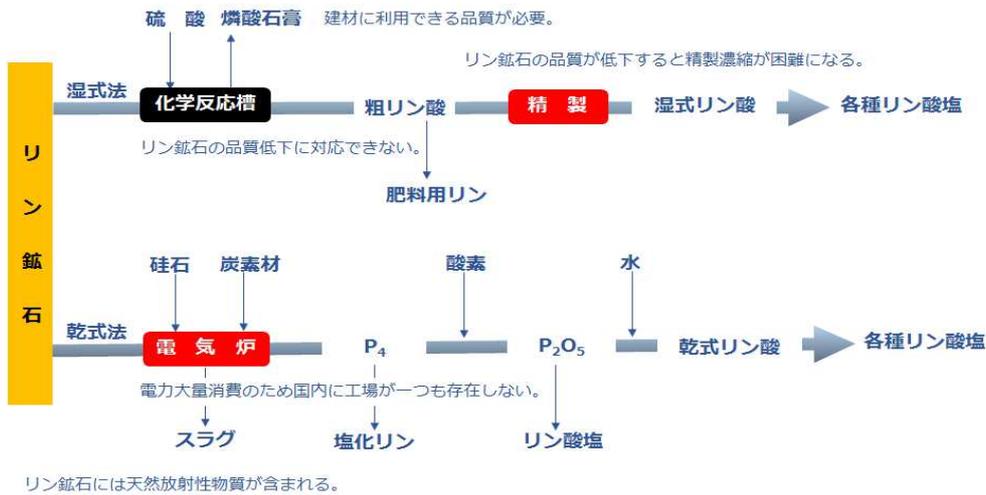


図3 工業用燐酸製造のための湿式法と乾式法の比較。

Pイノベーションでは、濃縮燐酸(H₃PO₄)からのP₄への変換であれば電力消費を大幅に削減できる可能性に着目し、後述するように世界の常識を逆転する発想で技術イノベーションに挑む。すなわち、①第一工程で国内の二次リン資源(下水汚泥、畜産廃棄物や製鋼スラグなど)からリン原料を調達し、②第二行程で電力以外の熱源による加熱と還元・酸化反応場の制御(還元反応の吸熱量を酸化・水和反応の発熱量で補う)により、できるだけ電力を使わずに濃縮燐酸を製造して、③第三工程でマイクロ波誘電加熱などにより濃縮燐酸をP₄へ効率的に炭素還元する(図4)。

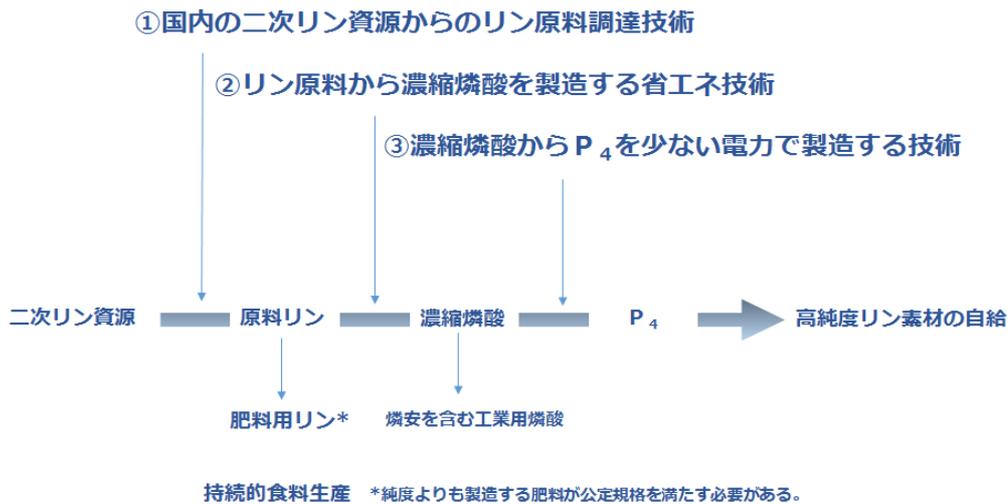


図4 Pイノベーションにおける3つの基盤技術

①国内二次リン資源からのリン原料調達技術、②リン原料から濃縮燐酸を製造する省エネ技術および③濃縮燐酸から黄燐(P₄)を少ない電力で製造する技術。

第一工程では、多様な二次リン資源からリンを、P₂O₅換算で品質の良いリン鉱石に匹敵する約30%まで濃縮する。このリン原料は肥料にも使用するので、肥料の公定規格を満たすように二次リン資源に含まれる不純物を除去することも重要なポイントになる。第二工程へ調達される原料中のリンは燐酸ではあるが不純物が混在し濃度もまだ低いので、P₄ガスに還元し原料から気化させ分離する必要がある。このためリン原料を炭素熱還元するが、P₄ガスのまま取り出そうとすると現行の黄燐製造プロセスと同じことになり、電気炉が必要となって大量の電力が消費される。電力の大量消費を避けるには、リン原料から気化したP₄ガスをそのまま回収することは諦め、空気存在下でP₄がP₂O₅に酸化されることを妨げず、これを水添して燐酸として回収するしかない。それでも図5に示すように、還元と酸化の反応場をうまく制御できれば、還元で消費される熱量よりも酸化と水添で発生する熱量が上まわるので、第二工程全体でのエネルギーバランスはプラスになる。還元・酸化反応場の制御は、リン原料を炭素(コークスなど)と混合後にペレット化し空気に触れにくくすれば、比較的容易に実現でき

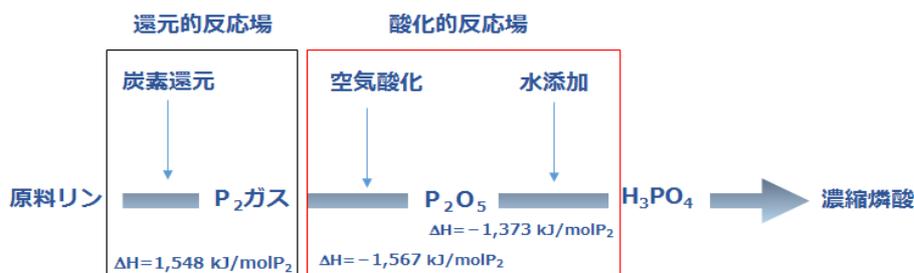


図5 原料リンからの濃縮磷酸の製造プロセス

る。ペレットの外部は酸化的環境でよいので、加熱のための熱源に電気を使う必要はなく、反応炉を高温(1,300℃程度)に保つための燃料は何でも良い。なお、第二工程では硫酸を用いて磷酸を分離回収する湿式法を用いることも当然考えられる。前述の様に、湿式法で得られる磷酸の純度と濃度は原料リンの品質に依存するので、湿式法が利用できるかどうかは第三工程が求める原料磷酸の純度および濃度をもとに判断することになる。

第二工程で濃縮された磷酸を第三工程において再び炭素熱還元をしてP₄を得るが、P₄にまで還元するのは磷酸の全量ではない。これは、現在でも国内に輸入されたP₄の大半は磷酸を得るための原料として利用されており、用途によっては第二工程で製造された磷酸がそのまま利用できる可能性があるからである。もちろん、電気炉や強力な非コヒーレント高周波ビーム照射などにより磷酸を炭素熱還元できることは理論上考えられるが、フラスコレベル以上の実証試験がまだ行われておらず、工業レベルで実現が可能かどうかはわからない。しかし、濃縮磷酸の炭素熱還元であれば電気炉を用いても、リン鉱石を溶融するためのエネルギーが不要となり電力消費を大幅に削減できるばかりか、天然放射性物質のダスト濃縮や有害重金属スラグの大量発生などの問題も解決できる可能性がある。

これまで、P₄の生産にはリン鉱石を炭素熱還元するため大量の電力消費は避けられず、工業用の高純度磷酸もP₄を燃焼・水和して製造するのが世界の常識であった。先に濃縮磷酸を製造しこれを炭素熱還元してP₄を得る本アイデアは、世界の常識を逆転する発想である。現行のP₄製造技術では、リン鉱石の溶融に多くの電力が無駄に消費されており、しかも製造されるP₄の大半は高純度磷酸を得るために使われている。省電力化を考えれば、必ずしも電力を必要としない磷酸の製造は非電力的に行い、高純度リン素材であるP₄を出発原料とせざるを得ない製品の原料用にも、電力を用いて濃縮磷酸の炭素熱還元を行う方が圧倒的に有利である。なお、第一工程における還元・酸化反応場制御と、マイクロ波誘電加熱などにより磷酸のP₄への炭素熱還元が、工業レベルで本当に実現可能であるかどうかを見極めることが成否のポイントとなる。

3. Pイノベーションのインパクト

わが国に年間2万トン規模の高純度リン素材生産拠点を構築し、Pとして年間推定30万トンも発生する国内二次リン資源(廃棄物や副産物に含まれるリン)からリン原料を調達できれば、「リンのない」日本をその資源制約から解放できる(図6)。



図6 Pイノベーションによるリン資源制約からの日本の解放

リンは食料生産に絶対的に必要であり、高純度リン素材は電子部品、自動車、食品や医薬品などの産業分野で必要であるから、高純度リン素材生産の技術イノベーションは広範な産業分野への波及効果が考えられる。世界の人口は 2050 年に 90 億に達すると言われているが、リンは食料生産において代替物がなくその純度は食の安全につながるため、品質のよいリン鉱石資源の枯渇進行は深刻なグローバル問題になりつつある。したがって、二次リン資源から安全なリンを供給できるシステムの確立は、世界の食料問題にも極めて大きなインパクトをもつと考えられる。もちろん、肥料のすべてを P_4 を出発原料として製造する必要がないことは言うまでもない。

一方、下水汚泥、畜産廃棄物や製鋼スラグなどを二次リン資源としてリン原料に転換できれば、環境や廃棄物処理などの問題の解決にも貢献できる。高純度リン素材生産拠点が構築されれば、わが国のリン循環産業の基軸として、回収リンの受け皿となり大きな社会貢献をなすことだろう。日本と同様に「リンのない」欧州では、Circular Economy の視座から持続的な食料生産にはリンによる資源制約を解除することが不可欠との認識が共有されており、EU 内でリンの循環利用を実現することが既に政策課題となっている。しかし、欧州唯一の高純度リン素材生産拠点であったオランダの Thermphos International 社が、カザフスタンのダンピング攻勢に敗れ 2011 年に倒産して以降、欧州内に高純度リン素材生産拠点がなくなり、リンの循環利用には大きな打撃となっている。EU は高純度リン素材生産拠点の復活をめざしているが、大量の電力消費と放射性物質を含む廃棄物の問題などがネックとなり、容易に前に進めずにいる。世界でも現行の高純度リン素材生産の省電力化は難易度が高いとされており、この問題を解決するためには本アイデアによる技術イノベーション以外に道はないと考えられる。

4. 変革のシナリオ

P イノベーションでは、第一工程で国内二次リン資源よりリン原料を調達し、第二工程で電力を使わずに還元・酸化反応場の制御により大幅に省エネ化した技術(条件が許せば湿式法も)により濃縮燐酸を製造し、第三工程で電気炉または燃焼炉により P_4 へ高効率で炭素熱還元する画期的なアイデアで技術イノベーションに挑む(図 7)。

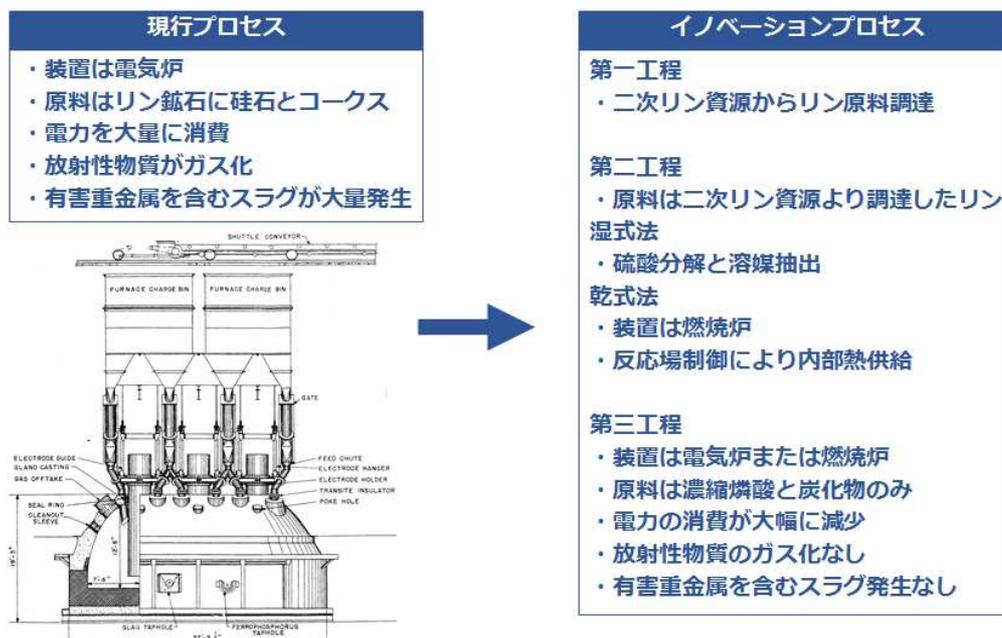


図 7 日本をリン資源制約から解放するための突破口になる技術イノベーション

4.1 第一工程 リン原料の国内調達

食飼料や鉄鉱石などの輸入に伴って国内に持ち込まれるリン量は、年間約 30 万トンを超えると言われている。これらの食飼料や鉄鉱石などの輸入に伴って持ち込まれたリンは、国内で消費されたあとで下水汚泥、畜産廃棄物や製鋼スラグなどに姿を変えて二次リン資源となる(図 8)。下水汚泥、畜産廃棄物や製鋼スラグは、下水処理場、養豚場や製鉄所など特定の施設でまとまって発生するから、下水道、セメント、畜産や鉄鋼などの関連業界の協力が得られれば、二次リン資源から数万トン規模でのリン原料調達は技術的に十分可能と考えられる。



図8 国内で発生する主要な二次リン資源

わが国が海外から食および飼料を輸入し続け製鉄という基幹産業を失わない限り、国内農業が必要とする量に匹敵するリンが食料、飼料および鉄鉱石や石炭に随伴して海外から持ち込まれ続ける。

産官学連携全国組織であるリン資源リサイクル推進協議会には、(一法)金属系材料研究開発センターや新日鐵住金(株)などの鉄鋼業分野、(公法)日本下水道協会や(一法)日本環境衛生センターなどの下水道・浄化槽分野、日本肥料アンモニア協会や全国農業協同組合連合などの農業分野など多様な産業分野から多くの団体・企業が参加している。経済産業省、農林水産省、国土交通省および環境省からも会議に出席を頂いており、国内二次リン資源からリン原料を調達することについては、国をあげて協力しあえる体制がほぼできている。

4.2 第二工程 濃縮磷酸の製造

第二工程は、① $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} \rightarrow \text{P}_2 + 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO}$ の還元反応と、② $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$ の酸化および③ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$ の水和反応からなる(図9)。反応①の SiO_2 は磷酸の還元を助け、 CaSiO_3 はスラグになる。

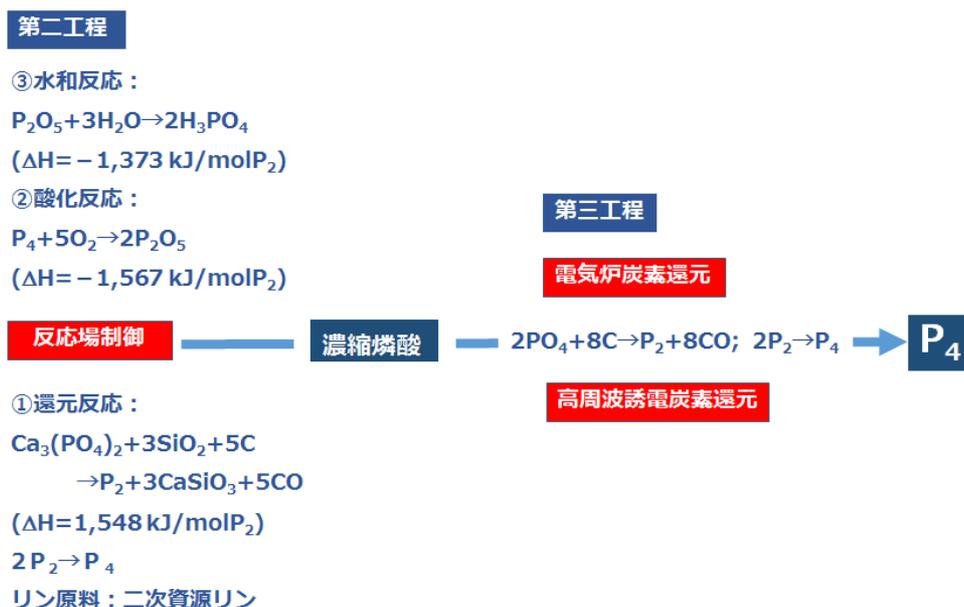


図9 世界の常識に逆行する濃縮磷酸および黄磷 P₄の生産技術

わが国には硫酸を使いリン鉱石から磷酸を得る湿式法プラントがあるので、第二工程で湿式法を用いることも考えられる。

還元反応で生成した P_2 は、ガスのまますぐにより安定な P_4 を形成する ($2P_2 \rightarrow P_4$)。還元には $1,300^\circ\text{C}$ の高温が必要であるが、①の還元反応のみが吸熱反応 ($\Delta H = 1,548 \text{ kJ/mol} P_2$) であり、酸化反応② ($\Delta H = -1,567 \text{ kJ/mol} P_2$) と水和反応③ ($\Delta H = -1,373 \text{ kJ/mol} P_2$) は発熱反応である。②と③の発熱量の和は、①の吸熱量の約 2 倍もあるので、 N_2 不燃ガス供給やブリケット加工(コークスや珪石などの混合造粒)などで①と②③の反応場の制御ができれば、 P_4 の酸化・水和熱を還元空間に戻すことにより外部からの供給熱量を大幅に減らすことが可能になる。一方、わが国には硫酸を用いてリン鉱石から燐酸を得る湿式法のプラントが稼働中であるから、第二工程で湿式法を用いることができれば既存施設が利用できる。いずれにせよ、二次リン資源から調達したリン原料に含まれる不純物が、濃縮燐酸製造に及ぼす影響を克服できるかどうかのポイントと考えられる。例えば、湿式法では Al や Mg などの金属類が原料の 2% を越えると、濃縮燐酸の製造が困難になることが知られている。湿式法が使えない場合でも、外部熱源にビームダウン式太陽集光装置による太陽熱などの自然エネルギーを活用することや、比表面積の大きいバイオマス炭化物を炭素還元材とするなどの工夫により、温暖化ガス発生量も減らせて画期的な省エネ・省資源型の濃縮燐酸製造プロセスが開発できる可能性もある。

4.3 第三工程 濃縮燐酸の炭素熱還元による P_4 製造

濃縮燐酸に炭素還元材を混合し、窒素ガス存在下でアークまたは高周波炭素還元もしくは燃焼炉により P_4 への変換を行う(図 9)。マイクロ波照射では、水など誘電損失の高い物質と高周波交流電場との相互作用により原料が内部から加熱されるため、均一に効率良く加熱できる可能性がある。また、比表面積が大きい炭素系還元材は導電性物質であり、マイクロ波照射によりジュール熱を発生し加熱に貢献する。

マイクロ波加熱の場合は、強力なノンコヒーレントマイクロ波を発生するマグネトロン(ジャイロトロン)より、 $900 \sim 5000 \text{ MHz}$ 帯で最適な波長を選び高周波ビーム照射を行う。電気炉またはマイクロ波加熱において、濃縮燐酸の炭素熱還元がリン鉱石の還元熔融電気炉の加熱温度 $1,400 \sim 1,600^\circ\text{C}$ に較べより低い温度 ($500 \sim 700^\circ\text{C}$ 付近) で生じることを確認することがポイントとなる。濃縮燐酸の炭素熱還元では P_4 とともに CO ガスも発生し爆発の危険性があるので、還元反応炉を小さくシンプルな構造に設計できるかどうか、安全管理上重要なポイントとなる。 P_4 (融点 44.1°C 、沸点 281°C 、発火点 $35 \sim 45^\circ\text{C}$) は、水に吸収させ空気との接触を遮断するため水中に保管する。 P_4 生産のための炭素還元材にはバイオマス炭化物が使える可能性があるため、バイオマスの有効利用にもつながることも期待できる。

4.4 安定同位体ラベル燐酸($^{18}\text{O}-\text{Pi}$)の生産

Pイノベーションにおける高純度リン素材製造プロセスは上記の 3 工程からなるが、 P_4 の国内生産が可能になれば安定同位体ラベル燐酸($^{18}\text{O}-\text{Pi}$)の生産も可能になる。 $^{18}\text{O}-\text{Pi}$ とは、燐酸(H_3PO_4)を構成する酸素原子(通常は ^{16}O)をすべて安定同位体の ^{18}O で置き換えたものである(図 10)。

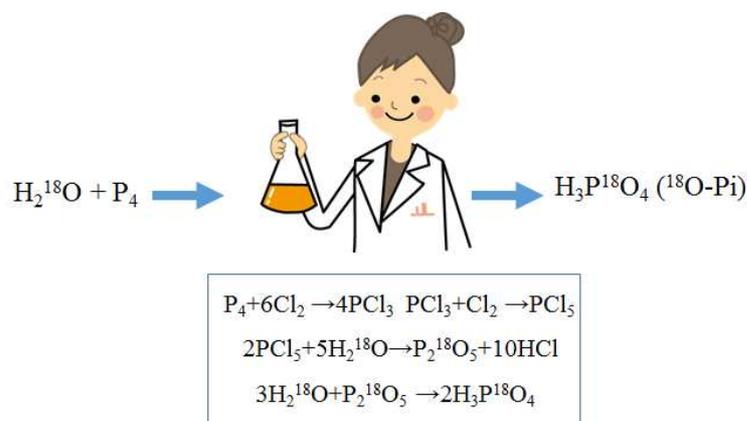


図 10 酸素-18 安定同位体ラベル燐酸の国内生産

$^{18}\text{O}-\text{Pi}$ 分子中の酸素原子は無生物学的条件下では安定であるが、 $^{18}\text{O}-\text{Pi}$ が酵素により生体物質のリン酸化に利用されると ^{18}O は ^{16}O と置換されやすい。したがって、 $^{18}\text{O}-\text{Pi}$ は、肥料、畜産、食品・医療や環境分野など燐酸の生物学的利用能の評価や動態モニタリングが重要な意味をもつ分野において、様々な利用が期待される。 $^{18}\text{O}-$

Pi は P₄ を原料に合成される五塩化リン(PCl₅)を使い $2\text{PCl}_5 + 5\text{H}_2^{18}\text{O} \rightarrow \text{P}_2^{18}\text{O}_5 + 10\text{HCl}$ の反応で得られる P₂¹⁸O₅ を、さらに H₂¹⁸O を用いて水和して得られる。H₂¹⁸O は国内で製造販売されているものの、P₄ が国内で生産されていないため、わが国で ¹⁸O-Pi の製造はできない。海外からの輸入は、価格が 1g で約 32 万円にもなり、納入にも約 1 ヶ月かかる。P₄ の国内生産が可能になれば、PCl₅ と H₂¹⁸O から ¹⁸O-Pi 生産にも道を拓くだろう。安価な ¹⁸O-Pi 生産は、ライフ、資源、アグリ、環境など広範な分野で利用され、新たな事業に発展する可能性を有している。

5. おわりに

Pイノベーションにより電力を大量に消費しない高純度リン素材生産プロセスが開発され、国内に複数の高純度リン素材生産拠点ができれば、国内二次リン資源(下水汚泥、畜産廃棄物、製鋼スラグ等)からリン原料を調達する事業の受け皿となり、わが国にリン循環産業が創出されるだろう。二次リン資源はわが国が食飼料の輸入と基幹産業である製鉄業をやめない限り国内に供給され続け、それから製造された高純度リン素材と濃縮磷酸は広範な製造分野で使われる。やがてその一部は再び二次リン資源となって国内リンの循環ルートに入ることになる。リン循環産業の基盤が確立することで、「リンのない」日本は二次リン資源から「リンを自給する」世界で最初の国に変換をとげることだろう。また、Pイノベーションにより高純度リン素材の生産力の革新とリン循環産業の創造がなされれば、わが国は世界のリン鉱石資源の枯渇を遅らせるばかりでなく、世界の食料の持続的生産、食の安全および高純度リン素材を必要とするものづくり産業にも多大の貢献をなすと考えられる(図 11)。

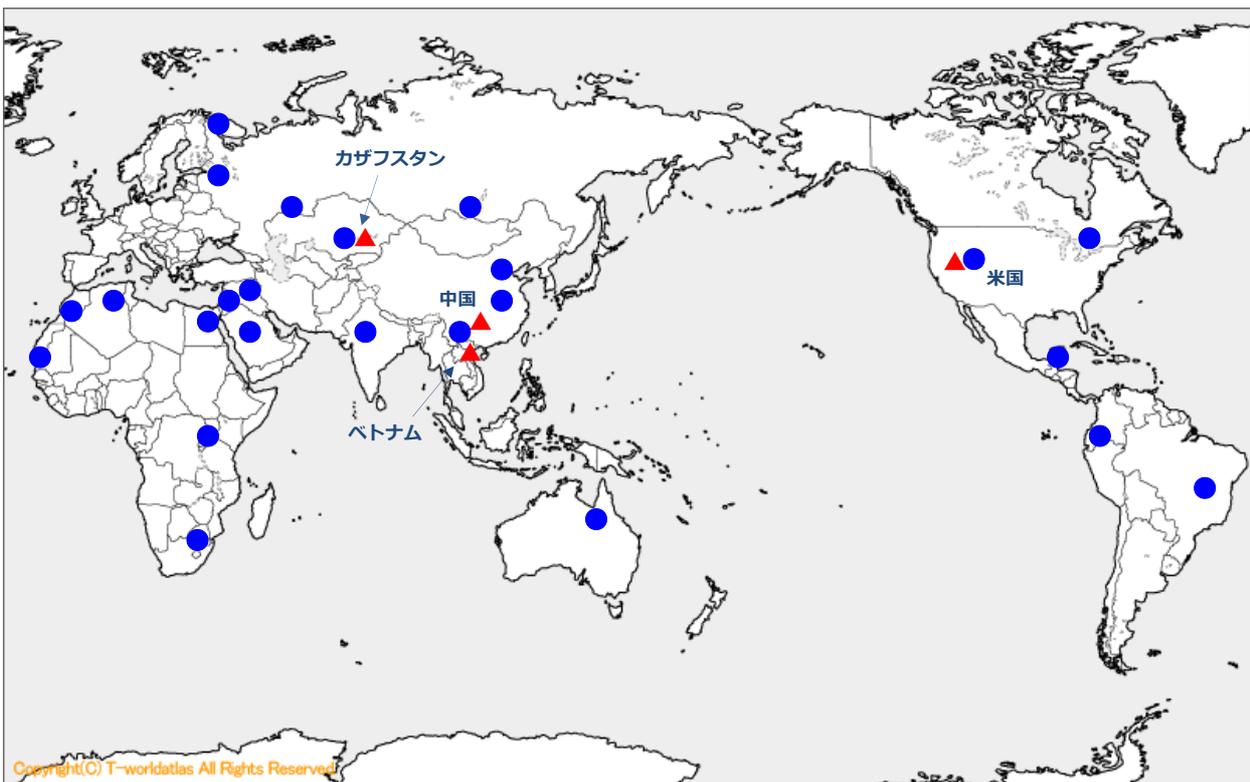


図 11 Pイノベーションが世界を救う

資料篇

1. 世界のリン鉱石採掘場と黄燐製造プラントの所在地
2. 世界の黄燐生産能力
3. 世界の黄燐の需要と供給
4. ベトナムの黄燐の輸出先
5. わが国の黄燐輸入通関 国別数量推移
6. 黄燐を原料に製造される製品
7. 黄燐の用途と最終製品(例)
8. 樹脂に使用されるリン系添加剤
9. 車に使用されるリン製品
10. 欧米と日本のリン一次製品比較

1. 世界のリン鉱石採掘場と黄燐製造プラントの所在地



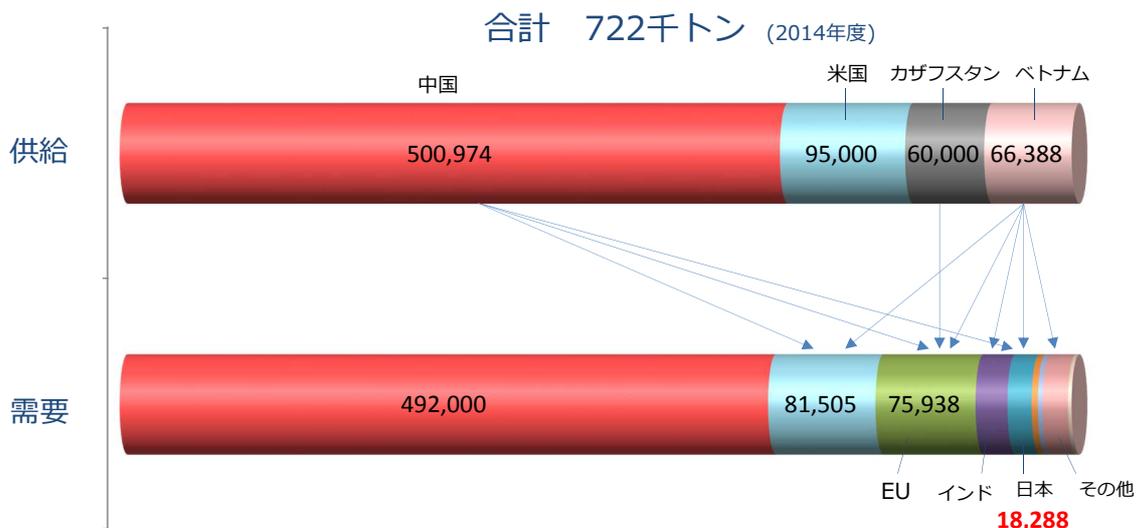
図中の青い丸印がリン鉱石採掘場を、赤い三角印が黄燐製造プラントの所在地を示している。世界の黄燐生産国は、中国、米国、カザフスタンおよびベトナムの4カ国にほぼ限られている。

2. 世界の黄燐生産能力 (トン/年)

国名	企業名	所在地	年間生産量	占有率	
1	中国	YunPhos, Yunnan phosphorus etc.	雲南省	350,000	70%
		Guizhou Kailin Group etc.	貴州省	100,000	
		Sichuan Chuantou Electrometallurg	四川省	100,000	
		Hubei Xingfa Chemical Group	湖北省	50,000	
		中国計		600,000	
2	米国	Monsanto	Soda Springs, Idaho	120,000	14%
3	カザフスタン	Novodzhambul Phosphoate Plant	Taraz, Zhambylsky Region	60,000	7%
4	ベトナム	LPC No.2	Laocai	10,000	9%
		South Basic Chemical	Laocai	8,000	
		ESACO	Laocai	8,000	
		ESACO No.2	Laocai	10,000	
		Duc Giang Laocai Chemical	Laocai	20,000	
		Viet Phos	Laocai	10,000	
		Viet Phos No.2	Laocai	10,000	
		ベトナム計		76,000	
5	ロシア	Togliatti, Kuibyshev	-	(45,000)	-
6	インド	United Phosphorus	-	(4,000)	-
総計				856,000	100%

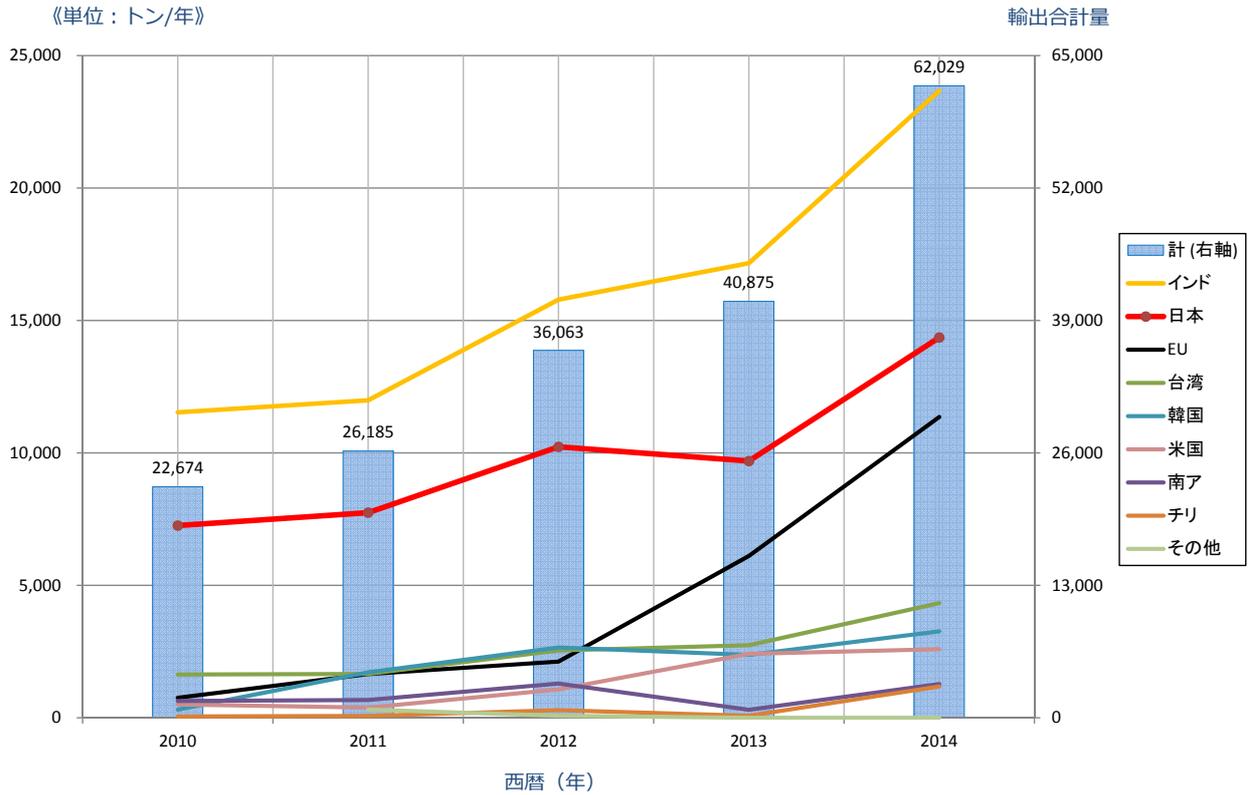
米国は世界第二位の黄燐生産国であるが、ブラジルの米国籍企業向けを除いて輸出を禁止している。データは2015年に発表された数値。

3. 黄燐の需要と供給



ベトナムは中国、カザフスタンを除く多くの国に黄燐を輸出している。カザフスタンはもっぱら欧州へ輸出をしており、その中にはチェコ、ポーランド等の旧東欧諸国も含まれている。米国は黄燐の輸出を原則禁止しているが、例外としてブラジルの米国籍企業のみには輸出を行っている。中国は内需最優先であるが、一部は米国、日本、イタリアに輸出している。

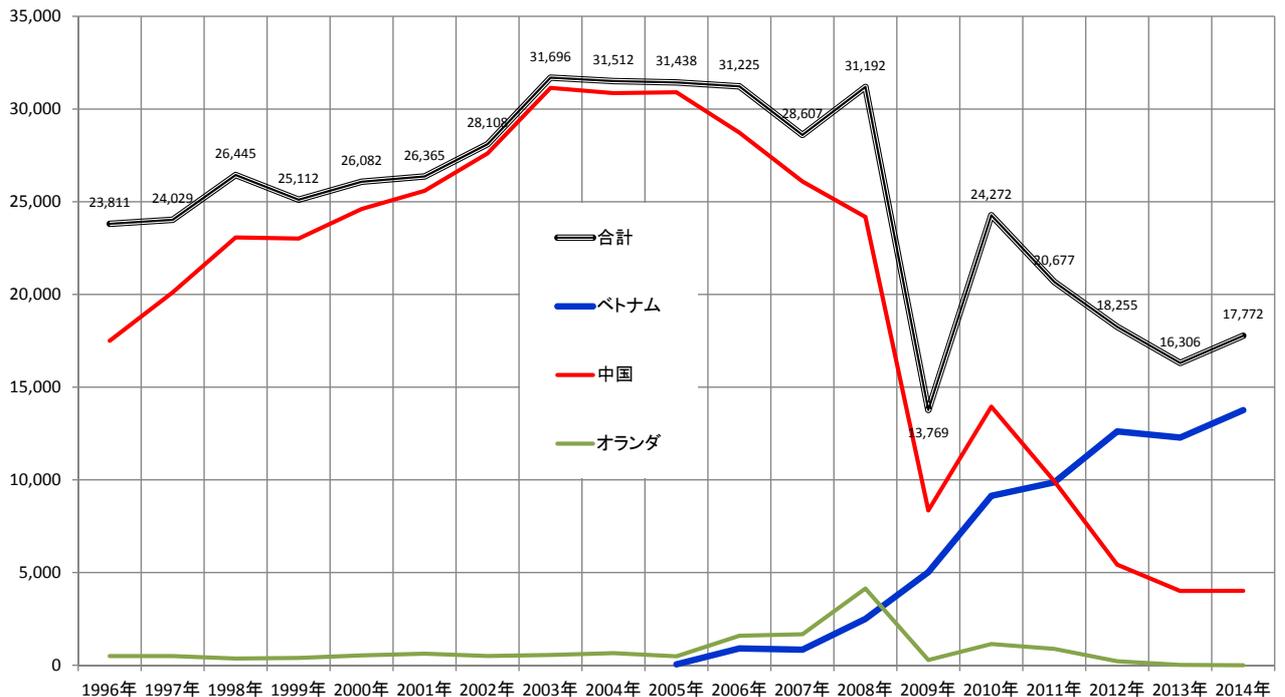
4. ベトナムの黄燐の輸出先



ベトナムから欧州(EU)向け黄燐の輸出が2012年以降に急増しているのは、オランダの旧Themphos International社の倒産の影響。

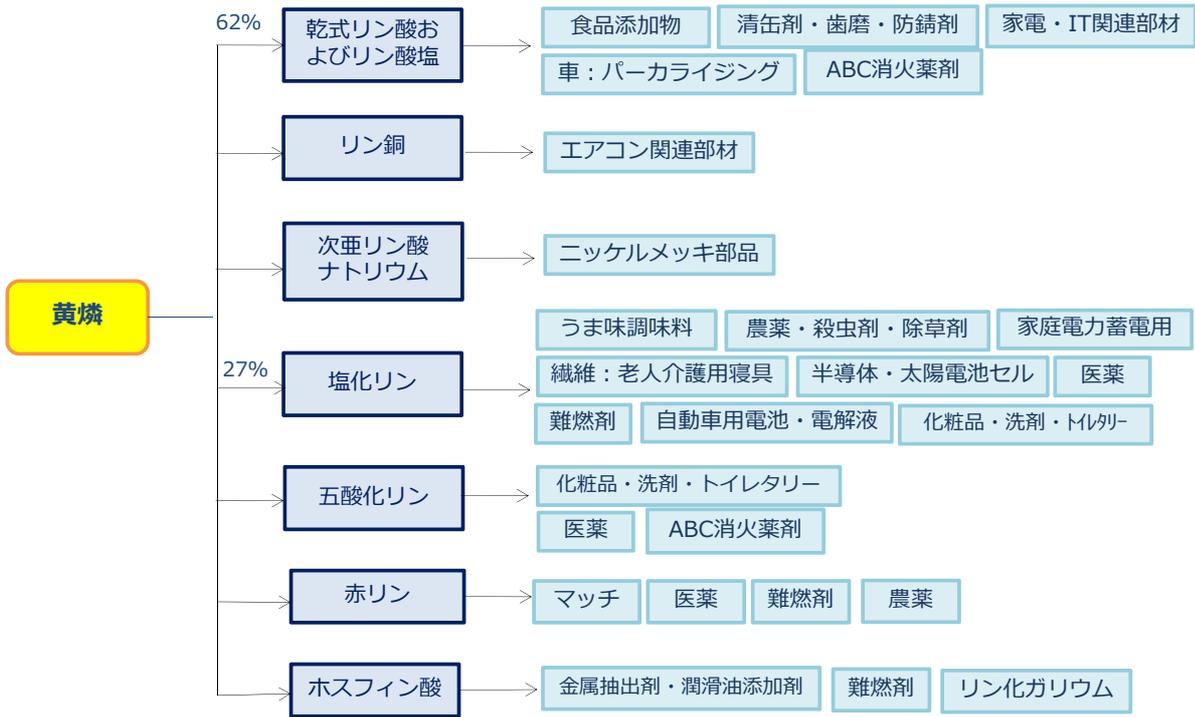
5. わが国の黄燐輸入通関 国別数量推移 (トン/年)

(財務省貿易統計・税関)



中国からの黄燐輸入は、2008年に発生した四川省大地震の影響を受けて翌年の2009年に激減している。また、オランダも2011年以降黄燐の製造ができなくなったため、2013年以降オランダからの輸入はなされていない。

6. 黄燐を原料に製造される製品



製品中にリンが存在するものと、化学反応に必要な薬剤としてリンが使用されるものがある。現在、黄燐の用途の主なものは乾式リン酸と塩化リンであり、両者でほぼ90%を占めている。

7. 黄燐の用途と最終製品(例)

	一次製品	%	用途	最終製品(例)	
黄燐	乾式リン酸	62%	食品添加物	食品結着剤、かん水	ハム・ソーセージ類、インスタントラーメン
			表面処理	パネルエッチング	パソコン、ミニコン、携帯電話、スマートフォン
				液晶テレビ	
				アルミ電解コンデンサー、HDディスク洗浄	
	リン酸塩類	工業用途、食品、医薬、その他	洗剤、清缶剤、歯磨、粉末消火剤、防錆剤、食品添加剤		
	三塩化リン	27%	リン系 難燃剤	筐体	プリンター、パソコン、自動車(インパネ、シート)
			繊維	老人介護用寝具	
	オキシ塩化リン	難燃性可塑剤	プリント基板	車、家電、ゲーム機	
		液晶偏光板保護	TACフィルム	液晶テレビ、スマートフォン	
		電解質	六フッ化リン酸リチウム	ハイブリッド車、電気自動車、携帯電話、パソコン	
	五塩化リン	ドーピング	シリコンウェハー	N型半導体、太陽電池セル	
		医薬	医薬品	抗生物質、骨粗しょう症治療薬	
	硫塩化リン	界面活性剤、保湿剤		化粧品、トイレタリー、紫外線吸収剤	
		食品添加物	うま味調味料	インスタントラーメン	
		農業用途	農薬	殺虫剤、除草剤	
	五酸化リン(無水リン酸)	6%	エポキシ硬化触媒	半導体	パソコン、携帯電話
			金属抽出	金属抽出剤	
	次亜リン酸ナトリウム	3%	美白剤、キレート剤	化粧品、シャンプー	
			無電解メッキ、還元剤	自動車部品、ニッケルメッキ製品	
	リン銅	1%	エアコン	内部特殊配管	業務用エアコン、家庭用ルームエアコン
赤リン	1%	表面コーティング	医薬、農薬、難燃剤		
		側薬	マッチ		

%は黄燐の用途内訳 (2014年度通関統計より)

8. 樹脂に使用されるリン系添加剤

リン系樹脂添加剤	適用樹脂
リン系難燃剤	ポリプロピレン 高密度ポリエチレン 低密度ポリエチレン ポリブチレンテレフタレート ポリカーボネート
核剤/透明化剤	ポリプロピレン 高密度ポリエチレン
亜リン酸系酸化防止剤	ポリプロピレン 高密度ポリエチレン 低密度ポリエチレン ABS樹脂 ポリブチレンテレフタレート ポリカーボネート ポリ塩化ビニル

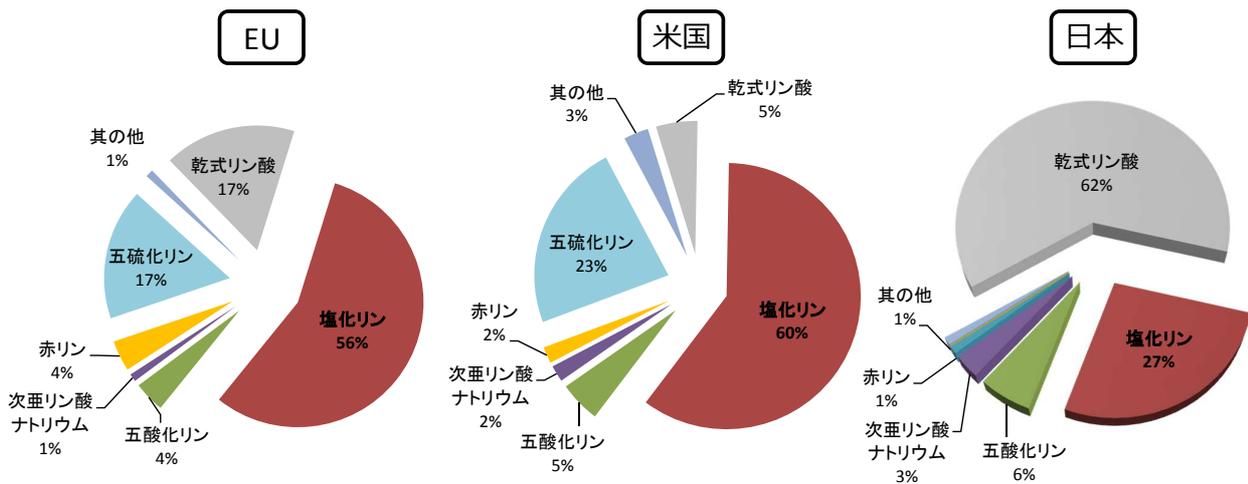
リンは合成樹脂の難燃剤、核剤や酸化防止剤などとして使用される。リン系難燃剤は着火時の発煙量が少なくダイオキシンを発生しないので介護用寝具などに優先的に使用される。自動車・家電等も難燃剤の添加が不可欠である。核剤は微量の添加で樹脂の結晶化を促進し均一で微細な結晶を生成させることにより、熱変形等の物性や透明性を顕著に向上させ成型サイクルを早める。亜リン酸系酸化防止剤は過酸化分解性能を有し、フェノール樹脂系酸化防止剤との併用により樹脂に加工安定性を付与する。

9. 車に使用されるリン製品



高級車には半導体の集積であるマイコンが装置毎に100個以上内蔵されている。

10. 欧米と日本のリン一次製品比較



米国とEUは塩化リンの比率が高いが、日本では乾式リン酸の比率が高い。除草剤Roundupの特許切れに伴い欧米、中国で塩化リンを原料とする有機リン系農薬の伸びが著しい。乾式リン酸は湿式リン酸の高品質化に伴って生産量が減少傾向にある。欧米は潤滑油添加剤、殺虫剤の原料である五硫化リンの需要が大きい。なおここでは示していないが、中国は乾式リン酸の比率が高い。



三國製薬工業株式会社

創業 : 1947年2月1日
資本金 : 4,800万円
従業員 : 103名 (2015年4月1日)
本社 : 大阪府豊中市
工場 : 豊中工場 (大阪府) 水島工場 (岡山県)
事業内容 : 医薬品および医薬中間体の製造販売
 塩化リンおよび塩化リン誘導体の製造販売



裏表紙写真—襄陽市米公祠の庭に残した祈念札

米公祠は北宋の書画家・鑑賞家である米芾の実家で襄陽市の有名な観光スポット。平成27年9月の中国リン産業視察の際に「中国のリン資源がいつまでも続くように」との願いを書いた札を米公祠の庭に吊るした。



湖北省襄陽市の燐石膏を建材に利用した喫茶店

湖北襄樊胜垒建材科技有限公司の張向宇さん(中央)の友人が経営する喫茶店は、建材に燐石膏から製造したレンガやボードを使用している。強度を保つのに必要な部分にはコンクリートが使われている。



リン資源リサイクル推進協議会は平成27年8月29日から9月4日に中国リン産業の視察を行った。視察では中国リン及び複合肥料工業協会とくに周竹叶理事長(前列中央)、修学峰副理事長(前列左端)、徐洛屹中国建築材料連合会石膏分会理事長(前列右から2人目)および叶学東副主任(前列右端)に大変お世話になった。また、(一社)日中環境友好交流促進協会の石峰副理事長(後列左端)には、日程調整および通訳をして頂いた。ご協力頂いた中国側関係者の皆様に心から御礼を申し上げます。



連絡先

大竹久夫

早稲田大学総合研究機構リンアトラス研究所 客員教授
〒162-8480 東京都新宿区若松町2番2号
早稲田大学先端生命医科学センター内
E-mail: hohtake@bio.eng.osaka-u.ac.jp