

黄リン製造は約1500℃の電気炉でリン鉱石を還元する高エネルギー型プロセスが唯一の手段とされてきた。これに対し筆者らは、粗リン酸を炭素充填層で約1000℃にて還元する新プロセス「RinPhos法」を開発した。本法は二次リン資源を原料としながら半導体グレードの黄リンを得ることができ、環境負荷とエネルギー消費を大幅に削減する。国内リン資源循環を実現する化学工学的ブレークスルーとして、その構想と現状について紹介する。

はじめに

リンは肥料原料として広く知られているが、化学産業においては高純度リン酸やその誘導体を通じて日々関わる基幹物質である。半導体用フォトレジスト、医薬品原料、電子部品用の難燃剤や安定剤など、多岐にわたる先端化学製品は、いずれも高純度リン酸やリン化合物を基盤に成り立っている。そしてこれらの高純度化合物の出発原料となるのが黄リン（同素体として白リンが正しいが、ここでは国内で馴染みのある表現として黄リンとする）である（図1）。黄リン製造の現行プロセスでは、リン鉱石を電気炉で還元して黄リンを得る以外に実用的な手段は存在せず、世界でも米国、中国、ベトナム、カザフスタンの4カ国でし

か生産していない。日本はその全量を輸入に依存しており、供給の不安定性は化学産業すべてにおける事業活動に直結するリスクである。中国の資源戦略の影響で同国からの輸入は現在行っておらず、近年はベトナム一国に依存しており、鉱石の枯渇や国際的規制強化が生じれば、黄リンを原料とする化学製品の製造基盤は根底から揺らぎかねない（図2）¹⁾。このような状況下で注目されるのが、国内に存在しながら未利用のまま廃棄されている「二次リン資源」である。下水汚泥、製鋼スラグ、家畜糞尿などに含まれるリンは、適切な技術を用いれば再資源化が可能である。もしこれらを原料として黄リンを国内で製造できれば、輸入依存からの脱却だけでなく、安定的かつ持続的な国内供給、ひいてはリン輸出国へ

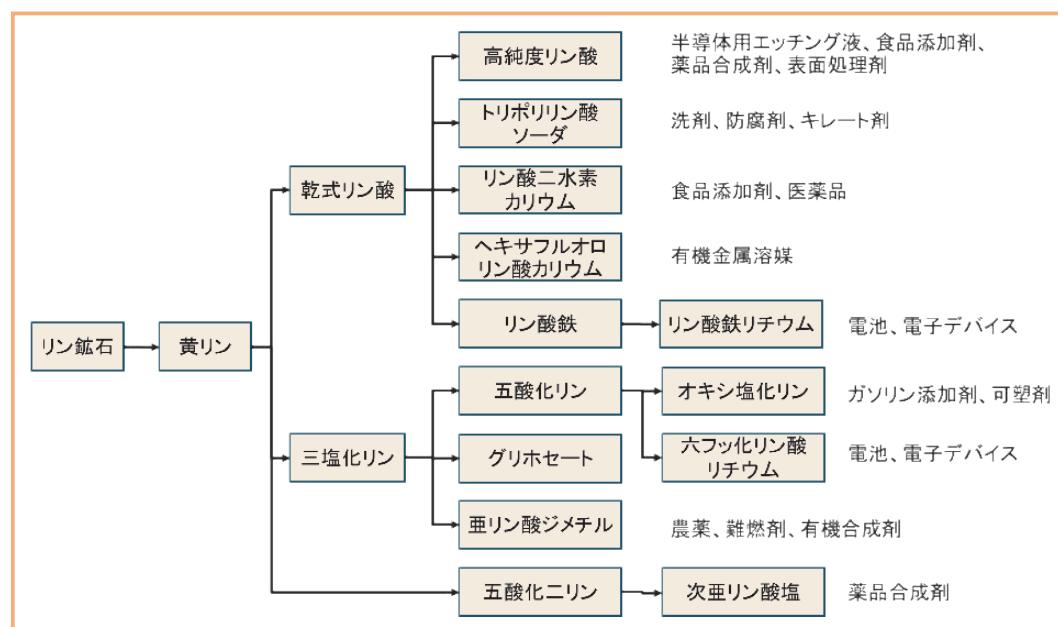




図2 黄リンの年度別輸入国

と変貌することも夢ではない。本稿では、リン資源の国際的動向と既存プロセスの課題を概観したのち、筆者らのグループ（東北大学未来科学技術共同研究センターワークス代冶金工程開発プロジェクト、<https://p4-nagasaki-pj-niche.business.gogo.jp/>）が開発した粗リン酸を出発原料として炭素熱還元により黄リンを製造する「RinPhos法」の特徴と成果を紹介する。本法は単なる資源リサイクルにとどまらず、化学産業に不可欠なサプライチェーンを根本から強化する取り組みとして経済安全保障推進法に係る重要物資確保に関する経済産業省支援事業として認定され、現在商業生産に向けて技術開発が進められている。

国内二次リン資源からの 黄リン製造プロセスの試み

輸入黄リンへの依存を脱却するために、費用対効果が高く、環境的に持続可能な製造プロセスを確立し、安定的な国内供給を確保するための新たな黄リン製造の技術革新が急務である。そのためには、リン鉱石に代わる代替リン資源を使用する新たな黄リン製造プロセスの開発が必要となる。リン資源に関しては、リンを豊富に含む二次資源を持続可能な方法でリサイクル・再利用する方法を開発することが、リン鉱石に代わる有望なアプローチとなる。我が国と同じく黄リンの全量輸入に依存する欧州連合（EU）では、二次リン資源から黄リンを製造するために、2010年頃から、InduCube, RecoPhos, FlashPhosなど、下水汚泥から黄リンを製造するためのプロセスが研究開発されてきた²⁾。最新の黄リン製

造プロセスであるFlashPhosは、2028年に商業規模の黄リン生産を開始する予定で、欧州の現在の黄リン需要8万トンの半分を賄うことが可能になるとされている。しかしながら、これらの方法では、焼却灰を1400~1500℃（FlashPhosでは2000℃以上）まで加熱する必要があるため、従来の電気炉法と同様に多大なエネルギーコストがかかること、さらに下水汚泥焼却灰にはCdやHgなどの有害重金属が含まれることが多く、これらは溶融スラグに濃縮されるため、その後の処理に大きな環境負荷を加える問題が生じる。したがって、FlashPhosはまだ黄リン生産に最適なプロセスとは言えず、エネルギー消費量が少なく環境への影響が少ないプロセスを開発するためのさらなる改良や研究開発が必要と思われる。

粗リン酸からの黄リン製造プロセスの開発

筆者らはFlashPhosのように下水汚泥などの二次資源を直接原料として用いるのではなく、これらの二次資源から製造した粗リン酸の炭素熱還元による連続黄リン製造プロセス、RinPhos法（Revolutionarily innovative next-generation white phosphorous production process）を開発した³⁾。その概要を図3に示す。RinPhosシステムはリン酸の熱炭素還元プロセスで、約1000℃に保持された炭素充填層の上部に、原料であるリン酸液滴を一定の間隔で連続的に導入する。供給されたリン酸は活性炭やコークスなどの加熱された炭素材料の表面で熱分解し、ガス状のP₄O₁₀とH₂Oを生成する。生成したP₄O₁₀

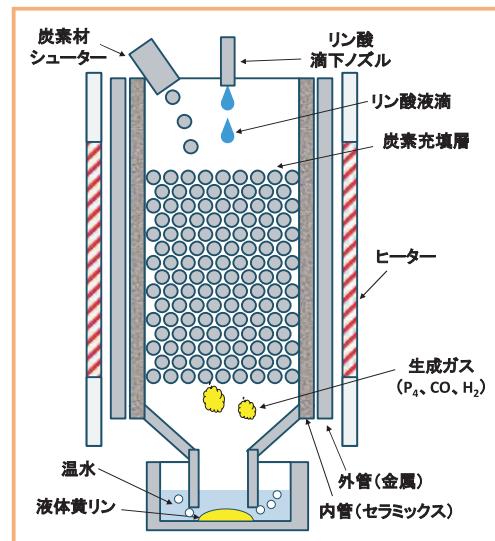


図3 RinPhos法の概念図

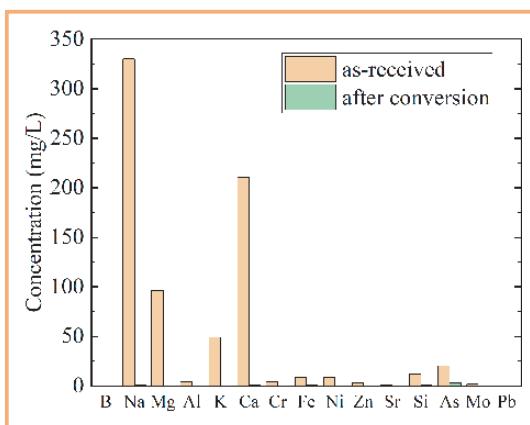


図4 原料廃リン酸およびRinPhos法で製造した黄リンの不純物濃度

ガスは炭素充填層を通過しながら炭素によってリンガス(P_4)に還元され、生成したリンガスは充填層を下降し、下部で黄リン液滴として凝縮する。これらの凝縮液滴は下方に流下し、最終的に約70℃に保たれた温水貯留槽に液状黄リンとして回収される。図4に工場からの廃リン酸およびそれを原料としてRinPhos法で得られた黄リンの不純物濃度を示した。製造した黄リンに含まれる不純物濃度はいずれも数ppm以下であり、工場からの廃リン酸を原料とした場合でもRinPhos法では半導体基準の黄リン製造が可能であることを示している。実際に半導体用高純度リン酸を製造するメーカーにおいても原料として使用可能であることが認証されている。

開発したプロセスは約1000℃で運転するため、従来の電気炉法(1500℃)に比べてエネルギー消費量が大幅に低減する。さらに、電気炉法によるリン鉱石還元とは異なり、粗リン酸には有害元素が含まれていないため、有害な副産物は生成されない。これらの二次資源に含まれる有害成分は、下水処理などでの粗リン酸の製造中に効果的に除去できるため、電気炉法と比較して下流工程の精製負荷が大幅に軽減される。さらに注目すべき利点として、国内産の二次リン資源を原料として利用できるため、輸入黄リンおよびリン鉱石への依存から完全に脱却でき、安定した黄リン供給が可能となる。

これまでに蓄積した実験結果に基づいて1kg P_4 /日のデモプラントを建設し、約1年間の操業を実施し、当初想定を上回る10kg P_4 /日相当の黄リン生産量を達成している。

デモプラントで得られたデータから1ton P_4 /日規模のパイロットプラントの設計を進めており、2027年度中に試験運転を開始予定である。最終的に2029年からRinPhos法による黄リン生産商業プラントの操業を開始予定である。

おわりに

RinPhos法の開発により、海外からの黄リン輸入に依存せず、日本国内にある二次リン資源を用いて黄リンを国内生産することが可能になった。RinPhos法はEUで行われているFlashPhosなどのように二次リン資源を直接原料として黄リン製造するプロセスとは異なり、二次リン資源から粗リン酸を回収しそれを原料とすることを特徴とする。二次リン資源は下水汚泥、製鋼スラグ、家畜糞尿など、様々な種類があり、FlashPhosではそれぞれ異なる前処理が必要となる。さらに黄リン回収後の残渣の処理も必要となる。RinPhos法では種々の二次リン資源も原料として使用可能なプロセスである。二次リン資源から粗リン酸を回収するプロセスは世界中で稼働しているが、経済的に見合うプロセスは少なく、今後RinPhos法を経済的にも魅力的なプロセスとして実体化していくには、従来とは異なる経済的な粗リン酸を回収するプロセスの開発が重要となる。筆者らのプロジェクトでは国交省の支援を受けて下水汚泥焼却灰からの効率的リン酸抽出に関する研究開発も進めており、RinPhos法と連携することで我が国がリン資源国となることを期待したい。

本プロジェクトを支援していただいた住友商事株式会社、経済産業省およびNEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)、国土交通省に感謝いたします。

- 1) 大竹久夫, 表面技術 **2023**, 74, 435.
- 2) H. Otake, S. Tsuneda, *Phosphorus Recovery and Recycling*, Springer, 2019.
- 3) H. Yu, R. Yoshida, H. Otake, Y. Sasaki, T. Nagasaka, *Resour., Conserv. Recycl.* **2024**, 211, 107868.

(東北大学 石原真吾)



いしはら・しんご
東北大学未来科学技術共同研究センター 次世代冶金工程開発プロジェクト 准教授

〔経歴〕2015年東北大学環境科学研究所博士課程後期3年の課程修了、博士(学術)。同年同大学多元物質科学研究所助教、23年より同大学未来科学技術共同研究センター。〔専門〕無機プロセス工学、数值シミュレーション。〔受賞等〕粉体工学会研究奨励賞、日本粉体工業技術協会研究奨励賞、化学工学会技術賞など。

E-mail: ishihara@tohoku.ac.jp