

リンの工業利用

松永 剛一*・佐藤 英俊

リン酸と言えば、肥料の三大要素の一つとして知られている¹⁾。歴史的には、1840年代にドイツで過リン酸石灰工業が誕生して以降、リン酸の化学と工業は化学肥料と共に発展してきた²⁾。1950年代以降では、リン酸およびリン化合物の用途は、肥料以外の多方面にも広がりを見せている。本稿では、リン酸、リン酸塩及びリン化合物の工業利用について紹介し、人類にとっていかにリンが重要であるかを再認識させたい。

リン酸の製法

工業利用されるリンの形態は、リン酸（オルトリン酸、 H_3PO_4 ）、オルトリン酸塩、縮合リン酸塩およびリン化合物に種別され、それぞれに用途が異なる³⁾。そこで、リンの工業利用について紹介する前に、形態ごとにその製造方法について説明しよう。

リンの原料の大部分は、天然のリン鉱石である。大部分と表現したのは、欧州や日本などで下水汚泥等から、リンがリサイクルされている実例があるからである。しかし、これらのリサイクル品ももとをたどれば、リン鉱石を分解して得られたリン酸に由来している。日本はいま、このリンの源であるリン鉱石を100%海外からの輸入に依存している。

リン鉱石を分解してリン酸を製造する方法には、湿式と乾式の2つの方法がある。図1に湿式法と乾式法の概略を示す⁴⁾。

湿式法 リン鉱石を硫酸で分解し、セッコウと共に粗リン酸を得る方法である。この粗リン酸は、リン酸アンモニウム、リン酸カルシウム、リン酸ソーダといった

肥料用または飼料用のリン酸塩の原料となる。湿式法の特徴として粗リン酸中には、リン鉱石由来の金属分と有機物等が多く含まれる。この粗リン酸から金属分・有機物等を除去することで、精製された湿式リン酸が製造される。湿式リン酸といえば、肥料・飼料用のリン酸塩の原料のイメージが強いが、工業用や食品添加物用の要求品質を満たすものもあり、日本の湿式リン酸の精製技術は、世界トップレベルである。

乾式法 リン鉱石をケイ素・炭素と共に電気炉において1400～1500℃の高温で分解し、黄リン（ P_4 ）を得ることが出発点となる。この黄リンは、三塩化リン、オキシ塩化リン、硫化リン等のリン化合物の原料ともなる。乾式法の特徴として、リン鉱石由来の金属分・有機物等の黄リンへの混入を最小限に抑えることができる点がある。黄リンから酸化リン（ P_2O_5 ）を経て、さらに水と反応させ、不純物含有量のきわめて少ない（ppbオーダー以下）乾式リン酸が製造される。なお、黄リンは、かつては日本でも製造されていたが、エネルギーコスト（電気代）や副生スラグの処理などの問題から、1980年代に国内での生産はなくなり、現在は中国やベトナム等からの輸入に完全に依存している。

リン酸液（オルトリン酸 H_3PO_4 ）の用途

リンは原子番号15の元素で、周期律表においてケイ素Siと硫黄Sとの中間にあり、これら三元素をRで代表させるといずれも RO_4 という四面体イオンを作る性質がある。リン酸イオンは、珪酸イオンと硫酸イオンの中間的な存在で、強酸でも弱酸でもなく中間的で曖昧な性質を示す。このため、容器装置材料などへの腐食性が適当な度合いであることや、高温でない限り不揮発性であることなどの性質が、リン酸の用途においてきわめて有

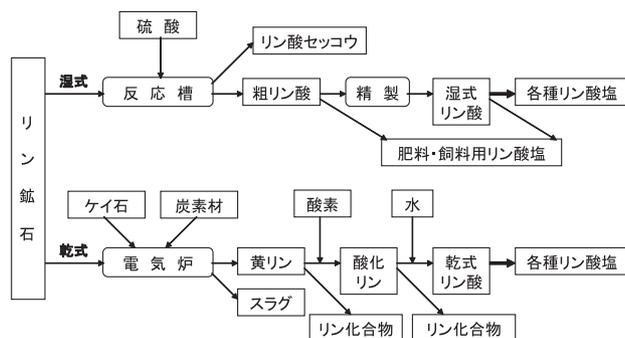


図1. リン鉱石からリン酸を製造する方法

表1. 2011年度上半期リン酸実績（日本無機薬品協会）

用途別	割合	最終用途等
リン酸二次塩	36%	金属表面処理、食添、防錆、蛍光体 他
金属表面処理	28%	自動車、コンデンサー、半導体 他
めっき・研磨	7%	アルミホイール、ニッケル 他
医薬・染色・食品	7%	
その他	22%	飼料、触媒、排水処理 他

*著者紹介 下関三井化学株式会社大阪営業所（所長） E-mail: gouichi.matsunaga@mitsui-chem.co.jp

表2. ヒドロキシアパタイト (HAp) の特性と用途例

特性	細目	用途例
構造特性	熱的安定構造	温度センサー
	空洞構造	プロトン導電体
物理的性質	色 (灰色)	高密度焼結体
	電気抵抗 (湿度依存性)	湿度センサー
粉体・界面物性	水蒸気吸着	湿度センサー
	液相吸着	分離用カラム
	イオン交換	イオン交換体
	多孔体	人工生体材料
化学的安定性	Fイオン・金属イオン捕集	排水処理
	水難溶解性	排水処理
	塩液何溶解性	クロマトグラフ吸着剤
他材料組合せ	生体親和性	人工骨・人工歯

効に利用されている。リン酸の用途で代表的なものには、自動車体の塗装前処理やアルミ電解コンデンサー製造などにおける金属表面処理がある。国内メーカーが製造するリン酸の用途と、その用途別の利用割合を表1に示す。

また、乾式リン酸でしかなし得ない高純度リン酸の用途として、半導体や液晶パネルのエッチングがある。日本で生産される高純度リン酸の品質は、世界でもトップクラスであり、海外へも輸出されている。エッチングのガス法等への代替技術の開発も進んでいるが、リン酸の特徴である強酸と弱酸の間とも言える適度な曖昧さが、ものづくりにおける性能として欠かせない分野が存在している。

オルトリン酸塩 (M(PO₄)X) の用途

オルトリン酸塩とは、簡単に言えば、リン酸とアルカリとの中和反応によって得られる塩類である。アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩およびアルミニウム等の金属塩があり、先に述べたとおり肥料や飼料を初めとする多種多様な用途に使用されている。以下、オルトリン酸塩の種類別に用途の一部を紹介させていただく。

ヒドロキシアパタイト オルトリン酸塩の中でも、基礎および材料開発の双方で群を抜いてよく研究されているのが、カルシウム・リン酸・水酸基の三種のイオンからなる結晶であるヒドロキシアパタイト (HAp, Ca₁₀(PO₄)₆OH₂) である。HAp全体の構造は、三次元的に緊密に組み上がって堅牢なものとなっているが、内部にはトンネル状の隙間があり、その中をいろいろなイオンが動くことができる。また、丈夫な骨組みを持つことから、内部のイオンが一部抜け落ちてでも全体の構造が保てるので、HApは組成が多少変動しても、その機能が

表3. その他のオルトリン酸塩の用途例

オルトリン酸塩	用途例
NaH ₂ PO ₄	清缶剤, 食品添加剤, 電解研磨・金属表面処理
Na ₂ HPO ₄	清缶剤, 食品添加剤, 洗剤, 染色, 染料・顔料
Na ₃ PO ₄	清缶剤, 食品添加剤, アルカリ洗浄剤
第1~3K塩	醸造用, 医薬, ホウロウ, 膨張剤
第1, 2NH ₃ 塩	防火剤, 醸造用, ホウロウ, 染色
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	食品添加剤 (膨張用), 醸造用
CaHPO ₄	菌磨き, 医薬品, 飼料
Ca ₃ (PO ₄) ₂	菌磨き, 研磨剤, 飼料, セラミックス, ガラス用
Al(H ₂ PO ₄) ₃	材料結合剤

安定に保持されるという重要な特性を持つ。HApの特性別の用途例を表2に示す。

その他のオルトリン酸塩 表3にその他のオルトリン酸塩の種類と用途例を示す。

縮合リン酸塩の用途

オルトリン酸が2つ以上つながってできるのが縮合リン酸である。2つつながったものがピロリン酸であり、3つ以上になると、トリ、テトラ……の接頭語が付く。また、直鎖状のものはポリ、環状のものはメタと呼ばれる。図2に代表的な縮合リン酸を示す。

縮合リン酸の最大の特徴は、金属イオンのマスキングにある。これは、溶液中で遊離金属イオンと結合して、そのイオン固有の性質を失わせてしまう現象のことで、例えばその金属イオンを沈殿しないようにしたりする。そのメカニズムは、金属イオンをリン酸錯イオンで包み込むことで、可溶性錯体が形成され、金属イオン自体の個性が失われるためと考えられている (図3)。

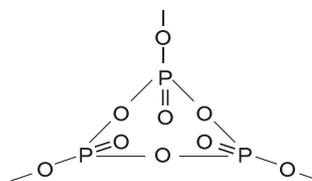
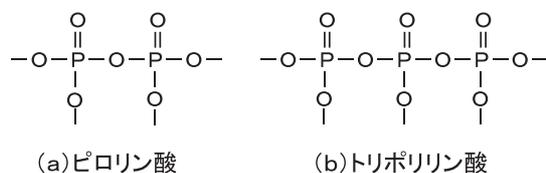


図2. 代表的な縮合リン酸の構造

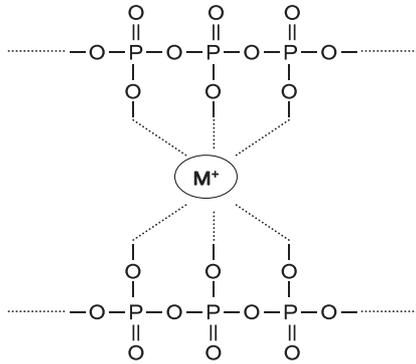


図3. 縮合リン酸による金属イオンのマスクング

表4. 縮合リン酸塩の用途例

縮合リン酸塩	用途例
Na ₄ P ₂ O ₇	合成洗剤, 清缶剤, 硬水軟化剤, 食品添加剤
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	食品添加剤 (膨張剤, チーズ)
Na ₅ P ₃ O ₁₀	合成洗剤, 清缶剤, 食品添加剤, 耐火物
(NaPO ₃) _n	洗剤, 食品添加剤, 印刷, 染色, 皮革加工
K ₄ P ₂ O ₇	液体洗剤, 合成ゴム触媒
(KPO ₃) _n	食品添加剤 (ハムソーセージ), セラミックス用
NH ₄ PO _{3n}	防火剤
Ca ₂ P ₂ O ₇	歯磨き, 医薬品

この特徴を活用した用途の具体例として、かつて盛んに使用されていた、洗剤ビルダーとしてのトリポリリン酸ソーダがある⁵⁾。トリポリリン酸は、洗濯に不都合な水中の金属イオンをマスクングする抜群の能力をもつ。しかし、リンが排水として河川等に流出すると、湖沼や内湾などの富栄養化を引き起こすとされて、1980年前後に「無リン洗剤」に代わっていった。1990年代には、リンの環境基準ならびに排出基準が設けられ、リン酸やリン酸塩類を使用する工場では、排水中のリン濃度が厳しく管理されるようになった。現在では、下水処理場も整備されており、一般家庭または工場等からの排水が、無処理のまま河川や海域に流出することはまずありえない。したがって、もともと無害な「有リン洗剤」の使用も、そろそろ見直してもよい時期に来ていると言えるかもしれない。その他、主にマスクング作用を応用した縮合リン酸塩の用途例を表4に示す⁶⁾。

縮合リン酸塩は、数十種類の食品において、必要成分として添加使用されている。縮合リン酸塩なしには、われわれの食生活も成り立たないことだろう。

表5. 各種リン化合物の用途例

リン化合物	用途例
三塩化リン・オキシ塩化リン	リン系難燃剤, リチウムイオン電池, 医薬品・農薬, 半導体配線
次亜リン酸ソーダ	鍍金, 電極
無水リン酸	食用油精製剤
リン銅	エアコンパイプ
赤リン	リチウムイオン電池
五二硫化リン	農薬
五塩化リン	リチウムイオン電池

リン化合物の用途

前述したリン鉱石を電気炉で分解して得られる黄リンから、各種のリン化合物が製造される。その代表に、リン酸エステルがあり、難燃剤や殺虫剤として使用されている。1994～95年に世間を騒がせた「サリン」も、有機リン酸エステルに属する物質である。他にも、同じような構造をした毒ガスも知られているが、いずれも特定の意図をもって人為的に合成されない限り、自然界に存在することはない。各種リン化合物の用途例を表5に示す。

実用例の紹介

以上、形態別にリンの用途例を紹介してきたが、次に実用例として、粉末消火剤とリチウムイオン二次電池を紹介する。

粉末消火剤 身近なリン酸塩の用途として、A級火災（木材火災）、B級火災（油脂火災）、C級火災（電気火災）いずれにも適用し得る、ABC消火器に使用される第一リン酸アンモニウム（NH₄H₂PO₄）がある。

紙、布や木材のように、熱分解をしながら燃えるものは、炎が消えてもまだ高温で熱分解が継続し、可燃性ガスを発生する。粉末消火剤は、表6のように加熱分解する過程で発生する中間生成物が、脱水反応により水分子を放出するとともに、溶融した薬剤が火災の深部に浸透して再燃を防止する。1964年以後、ABC消火器は国産の消火器生産台数全体の約95%を占めている。

リチウムイオン二次電池 比較的新しいリン酸塩お

表6. 第一リン酸アンモニウムの熱分解

温度	反応
約 190°C	NH ₄ H ₂ PO ₄ → H ₃ PO ₄ + NH ₃
約 215°C	2H ₃ PO ₄ → H ₄ P ₂ O ₇ + H ₂ O
約 300°C	H ₄ P ₂ O ₇ → 2HPO ₃ + H ₂ O
約 350°C	2HPO ₃ → P ₂ O ₅ + H ₂ O

よびリン化合物の用途として、リチウムイオン二次電池を挙げることができる⁷⁾。リチウムイオン二次電池の多くは、有機電解液が充填され、セパレータを介して正極と負極が対峙する構造となっている。放電時にはリチウムイオンが負極から正極に移動し、充電時には逆に移動する。このリチウムイオン二次電池の正極活物質としてリン酸鉄リチウム (LiFePO₄) が、また電解液中の電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) が使用されている。

ノート型パソコンや携帯電話などに幅広く使用されているリチウムイオン電池は、小型民生用途を適用市場として、1991年に商品化され、その搭載機器の高性能化と共に大容量化が図られてきた。現在、小型民生用途リチウムイオン電池の正極活物質には、主としてコバルト酸リチウム (LiCoO₂) が用いられているが、コバルトは資源的制約が大きく高価で価格安定性に課題があり、中大型電池の普及時には、資源・コストの両面から使用が困難と考えられている。また、安全性の観点からは、可燃性の有機電解液を使用するリチウムイオン電池では、発火防止が大きな課題である。そこで、より資源的な制約を受けず、安全性が高く、高出力・大容量の電池に使用可能な正極活物質として、オリビン型リン酸鉄リチウムが車載用や定置型蓄電池などの中大型分野で実用化されつつある。さらに、次世代の正極活物質として、リチウムを2個持つピロリン酸塩も実用化に向け研究が進んでいる。

リチウム電池用の有機電解液は、有機溶媒に溶質としてリチウム塩 (電解質) を溶解したイオン伝導体である。電解液に求められる性能は以下の通りである。

- ①電気伝導度が高い。
- ②電極に対する化学的および電気化学的安定性が高い。

- ③使用可能温度領域が広い。
- ④安全性が高い。
- ⑤価格が安い。

これらの要件を満たす電解質として、六フッ化リン酸リチウムが実用化されている。

おわりに

本稿では、リンの工業利用の一部を紹介したが、リンは生体中でもDNAやATPといった形で存在し、生体にとっても欠かせぬ元素である。他方で、リンは湖沼や内湾の富栄養化の原因物質として、環境分野ではあまりよくないイメージをもたれた元素でもある。これはひとえに、リンが私たちの生活に密接で欠かせない元素であることの裏返しであろう。リンを正しく使いこなせば、私たちの生活をさらに豊かにすることができる。今後、ヒドロキシアパタイト等の材料開発も重要であるが、リン資源を全面的に海外に依存しているわが国としては、リンをリサイクルによって安定的に確保することが急務と言える。

文 献

- 1) 大竹久夫編著：リン資源枯渇危機とはなにか、大阪大学出版会 (2011)。
- 2) 金澤孝文：リンー謎の元素は機能の宝庫ー、研成社 (1997)。
- 3) 金澤孝文編著：無機リン化学、講談社サイエンティフィク (1985)。
- 4) 堀省一郎、村上恵一：リン酸、誠文堂新光社 (1965)。
- 5) 宮田輝彦：化学技術誌MOL, 昭和55年12月号, p.80, オーム社 (1980)。
- 6) 阿部一雄ら：三井造船技報No192, p.14 (2007)。
- 7) 芳尾真幸, 小沢昭弥：リチウムイオン二次電池, 日刊工業新聞社 (2007)。