

1. 委託事業名： 枯渇するリン資源の効率的な回収方法および高純度精製技術の開発
2. 委託事業者名： 委託団体:三和建商株式会社
連携大学:静岡大学工学部化学バイオ工学科 教授 孔 昌一

3. 研究成果概要:

【背景】

平成 30 年度の「廃石膏ボードを利用した新たなリン酸肥料の開発」では、下水汚泥焼却灰からリンを抽出しカルシウムとの化合物、リン酸カルシウムを回収する技術開発を確立し特許を取得している。開発の過程で、下水汚泥焼却灰からリンを抽出した焼却灰には、 P_2O_5 として 20%～30%のリンが残留しており、再度抽出し工業用リン資源

・黄リンとしての活用が出来ないか調査、検討することになった。



黄リン製品



シリコン半導体

シリコン半導体・エッチング液



化合物半導体

化合物半導体・太陽電池資材



参考：(一社)リン循環産業機構 セミナー資料



バックアップ電源



再エネ発電用定置型蓄電池

用途先には 電気自動車電池の電極材・電解液、移動基地のバックアップ電源、データステーション電源の材料、再エネ発電用定置型蓄電池の材料など、黄リンは半導体材料、蓄電池材料に使用するリン化合物の基礎資源として利用用途・市場規模は拡大傾向にあり、重要な物質と言える。

＜現状と課題＞

- ・黄リンは 1980 年代前半に国内でも生産していたが、2002 年には中国から、2012 年にはベトナムからが主要輸入国となり、現在は、ほぼ総てをベトナムからの輸入に頼っている。
- ・ベトナムでの黄リンの生産方法は、19 世紀に確立された 1,400～1,500℃の電気炉を使用する電気抵抗溶融炉法により、リン鉱石とシリカを電気炉内で溶解し、溶出したリン酸をコークスで還元する方法で生産され、電力の大量消費や天然放射線物質を含む大量のスラグの発生など多くの課題が表面化している。

＜研究開発の概要＞

今回の研究では、炭化材にリン酸を含浸させ、リン気化ガスを炭素還元領域で黄リンにまで反応精製するプロセスを目指す。イメージを図-1 に示した。

ここでは、リン酸含浸炭化材を約 500℃で加熱しリン気化ガスを発生する区域 A と、約

1000℃で炭素還元反応を行う区域Bを分離し、リン酸化ガスの通過過程で黄リンを精製するプロセスを用いる。この場合の、リン酸（ H_3PO_4 ）から黄リン（ P_4 ）への反応式は次のように推定される。

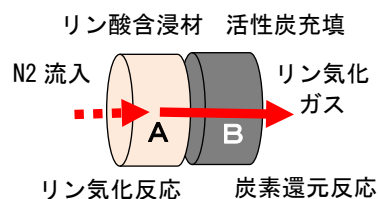
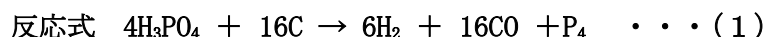


図-1 黄リン反応プロセス



【目的】

電気炉 2台を配置し、リン酸化ガスで炭素還元により黄リンを回収する技術を活用した実験装置を製作、黄リン回収を確認し技術開発の実績を得ることを目的とする。

- ・黄リン回収実験を重ね、最適条件を確立すべく条件別実験によるデータを収集することで、黄リン回収効率の向上を目指す。
- ・回収する黄リンの濃度は 99%以上を目標とし開発を進める。
- ・技術開発を基に、反応に必要な熱エネルギーをバイオマスや廃棄物から得ることで、生産コストを抑えた収益の高いシステムを検討する。

【研究結果および成果】

今回の基礎研究では、リン酸（ H_3PO_4 ）を用いて、上記(1)式の反応式が成立するかどうかの確認、および反応槽 A,B の最適な温度条件について検討した。

1) 2024 年 8 月 28 日に実施した黄リン回収実験の状況

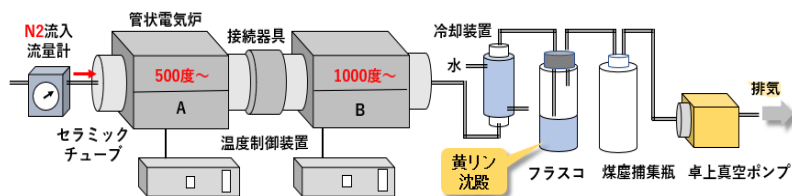


図-2 管状電気炉 2台使用 実験装置イメージ



2 台の電気炉間隔を縮めた装置

- ・ 1.0m セラミックチューブに電気炉 2 台を配置し実験を進めた。

① 実験装置各機器の配置

- ・リン酸含浸炭化材からリン酸化ガスを得る電気炉 A、炭化材を 1,000℃で還元する電気炉 B を接触する間隔で配置する。
- ・電気炉 B を 1,000℃に固定し、電気炉 A を条件別温度に昇温させ反応を確認する。

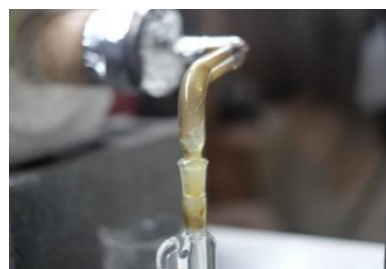
② 実験の状況



管状電気炉 A 333℃



管状電気炉 B 988℃



出口ガラス管・反応ガス



管状電気炉 A 350℃の反応ガス



冷却後反応ガス



出口部シールテープ付着物

・電気炉 B 900℃で電気炉 A の加熱を開始、電気炉 A 333℃、電気炉 B 988℃で反応ガスがガラス管内を薄黄色に変色させ、電気炉 B 1000℃、電気炉 A 350℃で黒色に変化した。

・実験終了後に出口接続部のシールテープに付着物を確認、静岡大学に分析を依頼した。

○ 静岡大学でテープ付着物を X 線光電子分析計 (XPS) ¹⁾ 及びフーリエ変換赤外線分光分析計 (FTIR) ²⁾ で確認した。

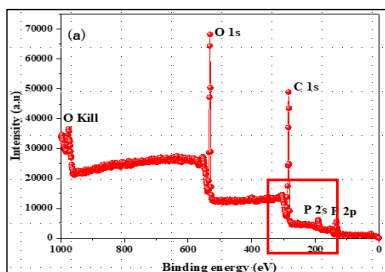


図-3 XPS スペクトル解析図

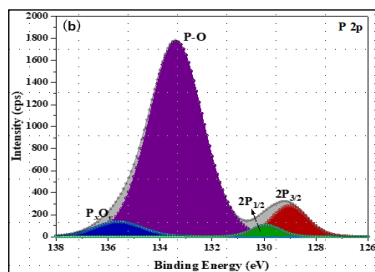


図-4 リンの高解像度ピーク

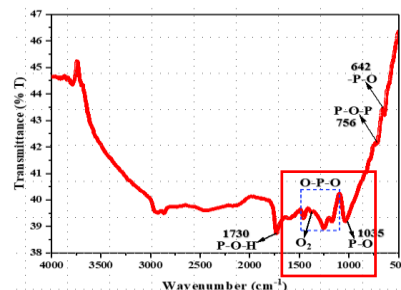


図-5 FTIR スペクトル解析図

・図-3 で P 2p と P 2s のリンピークのほか、533.2eV O1s と 283.8eV C1s のピークを確認。

・図-4 では P 2p 領域の大きなピーク、P-O の結合起動を確認した。

・図-5 の $1,035\text{cm}^{-1}$ 付近範囲は P-O 結合の非対称伸縮振動に関連したリン酸を確認した。これらの分析の結果、リン・リン酸化物を確認したが、目標の黄リン 99%濃度の回収までは確認できなかった。

2) 2024 年 10 月 22 日に実施した黄リン回収実験の状況



チューブと鋼製蓋接続部を高温耐熱モルタルでシールし洗浄瓶でガス洗浄を試みた



電気炉 A 550℃、電気炉 B 1002℃で反応を確認、多量の白煙ガスを発生



電気炉 A 450～550℃に昇温、電気炉 B 1000℃を維持、次第に赤リン化していく

3) 成果

- ・考えられる分解反応式 約 215℃ $2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
約 300℃ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
約 350℃ $2\text{HPO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 五酸化二リンと見られる。

○ 条件別実験の結果一覧（電気炉 B 温度、 N_2 流入量、リン酸含有率を固定して確認した。）

No	期日	電気炉 B	電気炉 A	流入 N_2	リン酸%	反応	評価
1	2024. 7. 30	1, 000℃	337℃	5L/min	40. 0%	×	電気炉の間隔を取りすぎ
2	2024. 8. 1		498℃			×	器具接続部のシール不備
3	2024. 8. 28		333℃			○	反応ガス確認、密閉不足
4	2024. 10. 22		550℃			○	五酸化二リン反応ガス

- ・ No 1～3 の実験では、セラミック部材と金属部材の接続部シールが不十分なため、酸素の流入や反応ガスの漏洩が発生し炭素還元反応が不十分となった。
- ・ No 4 の実験では、接続部シール部分を耐火セメントで密封したため酸素の流入が防げ、炭素還元反応が向上し、五酸化二リン (P_2O_5) と見られる反応ガスの発生を確認した。

【まとめ】

今回の開発では、電気炉 B 1000℃、 N_2 流入量他の条件を固定し黄リン反応を確認するに留まり、黄リンの凝集液化には至らず目標達成は不十分であったが、五酸化二リンの反応など研究開発の方向性は確認できた。また、五酸化二リン反応ガスの生成は、炭素還元反応が不十分と思われ、還元炭化材の充填率、気化ガスの通過接触効率を高める工夫が重要と判明した。今後、還元炭化材の充填率を高める炉出口部構造の改修を検討し、黄リン回収及び反応最適条件を把握する研究開発を進めていく。

【地域への波及効果】

国内リン資源（下水汚泥焼却灰他）から粗リン酸を抽出しリン酸原料に利用する技術は、黄リン輸入依存を減らしコストを抑えた製品の提供が可能で経済的な波及効果は高い。

<参考>

- ・ X線光電子分析法（XPS）：X線照射で光電子の運動エネルギー分布を測定し、試料表面（数 nm 程度）に存在する元素の種類・存在量・化学結合などの定性・定量が可能である。
- ・ フーリエ変換赤外線分光法（FTIR）：測定対象物の赤外線吸収スペクトルから特性を分析する赤外分光法で、広帯域の赤外スペクトル測定や複雑な混合物の物性を同定できる。