

黄磷と熱法りん酸

りん鉱石を硫酸で分解することにより得たりん酸（湿法りん酸と呼ばれる）に比べ、黄磷から燃焼して得たりん酸（熱法りん酸と呼ばれる）は不純物が非常に少なく、品質要求の厳しい飼料用、農薬品、医薬品用りん酸塩化学品には欠かせない原料である。肥料にも溶液栽培専用肥料（りん酸一アンモニウム、りん酸一カリウム）等が湿法りん酸より熱法りん酸を原料した方は品質が数段良い。この章は、黄磷と熱法りん酸の生産を紹介する。

一、黄磷

純粋な黄磷は白い光沢を有するろう状固体物で、 P_4 の四面体から構成される。光や熱の作用により黄色を呈し、黄磷と呼ばれる故である。純粋な黄磷は匂いがないが、空気中の酸素と接触して酸化物を生成したため、ニンニクの匂いを帯びことがある。

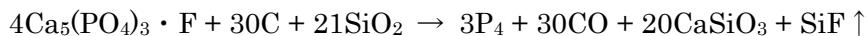
黄磷の融点が 44.1°C、沸点 281°C、相対密度 1.82、発火点 35~45°C である。性質が非常に活発で、空気中の酸素と接触してすぐ酸化し、発火する。従って、通常は水の中に貯蔵する。黄磷が酸化された化合物は P_2O_5 であり、水に吸収されれば、りん酸となる。

1. 黄磷の生産原理

黄磷はりん鉱石と助剤（硅石等）、還元剤（コークス）を一定の比率で配合して、加熱熔融して、りんが元素単体に還元され、蒸気の形で逸脱し、冷却凝結して黄磷として回収する。

黄磷の生産は主に電炉法が使われる。高炉法については、大掛かりの設備が必要で、りんの回収率が劣るため、まだ実用されていない。

りん鉱石が炭素に還元され、黄磷になる反応は、



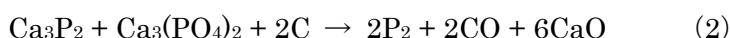
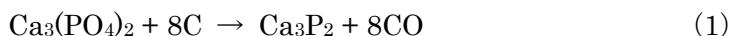
この反応は吸熱反応で、多量の熱が必要である。1450°C以上に加熱されると、りん鉱石と助剤が融けて、熔融体となり、りんが還元され、 P_2 蒸気として逸脱して、冷却凝結して P_4 分子を形成する。

反応のメカニズムは下記 2 種類の説明がある。

一つは、 $Ca_3(PO_4)_2$ はまず SiO_2 と反応して、 P_4O_{10} ガスと $CaSiO_3$ を生成し、 P_4O_{10} が炭素と反応して CO を放出して、 P_2 に還元される。その反応順序は、



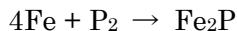
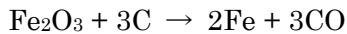
もう一つは、 $Ca_3(PO_4)_2$ はまず炭素と反応して、 Ca_3P_2 と CO を生成した後、引き続き $Ca_3(PO_4)_2$ および炭素と反応して、 CaO 、CO、 P_2 を生成する。 CaO と SiO_2 が反応して $CaSiO_3$ を生成する。





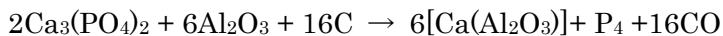
りん鉱石に含まれている脈石もいくつかの副反応が起き、電力とコークスの消費量を増やせ、りんの還元率を下げることがある。

脈石に一番問題になるのは酸化鉄である。りん鉱石中の酸化鉄 (Fe_2O_3) が炭素に還元され、金属鉄を生成し、りんと結合してりん鉄となる。



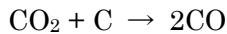
電炉中に Fe_2O_3 の 80~90%が還元され、生成したりん鉄の P 含有量が約 20%。原料中に Fe_2O_3 含有率が 1%増えることにより、1 トン黄磷を生産するにはコークス 20kg、電力 120kWh、りん鉱石 30kg を余分に消耗する。

酸化アルミニウム (Al_2O_3) はほとんどカルシウムと結合してカルシウムアルミナを生成し、スラグになる。一部が SiO_2 の代わりに熔融助剤となる。



通常、りん鉱石中の Al_2O_3 含有量が <20%であれば、問題ないとされている。

炭酸塩鉱物 (CaCO_3 、 MgCO_3) は加熱の過程に分解して、逸脱した CO_2 が炭素と反応して CO を生成する。この過程は電気およびコークスを消耗するため、エネルギー効率が悪くなる。りん鉱石の炭酸塩が 1% (CO_2 に換算) 増えることにつれ、1 トン黄磷を生産するには電力 190kWh、コークス 29kg を余分に消耗する。



りん鉱石に含まれているフッ素は大部分が CaF_2 の形でスラグに残すが、一部が SiF_4 ガスとして逸脱する。排ガスが冷却凝結する際に、 SiF_4 も水に溶けて、コロイドを生成する。フッ素の逸脱は原料の SiO_2 含有量に支配される。 SiO_2 含有量が高い場合は、 SiF_4 の生成量も多い。

ほかに原料中の水分はりん酸化合物と反応して微量の PH_3 を生成し、硫化物と硫酸塩が H_2S に還元されることもある。

ただし、これらの生成物は冷却凝結した後、りん泥として受槽のりんの液層の上に別の層を形成し、りんと混ざることがほとんどない。

2. 電炉法による黄磷の生産工程

電炉はその名の通り、電気の熱を利用する炉である。通常のアーク式電炉は蓋を有する釜のような形で、その炉頂には黒鉛でできた電極が垂直に挿し込まれる。電極に電流を通過すると、原料に含まれるコークスや鉄などの金属と電極との間にアーク放電が発生し、このアーク放電の熱で、原料を融かす。

電炉の構造は図 1 に示す。

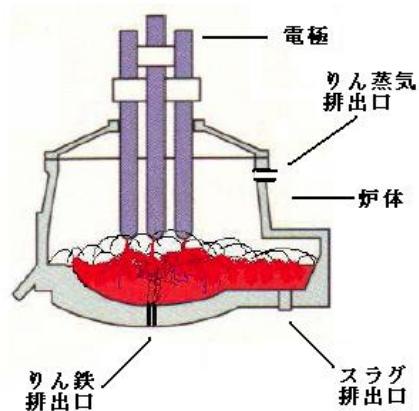
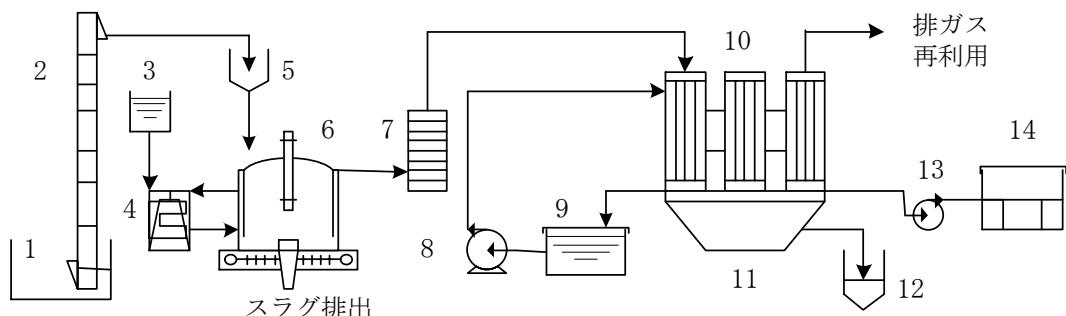


図 1. 電炉の構造概略図

電炉法による黄磷の生産工程概略は図 2 に示す。



1. 原料置場、 2. バケットエレベーター、 3. 電炉冷却水槽、 4. 電炉冷却水循環装置、
5. 原料ホッパー、 6. 電炉、 7. 集塵機、 8. ポンプ、 9. 冷却水槽、 10. 冷却凝結塔、
11. りん液受槽、 12. りん泥貯槽、 13. りん液ポンプ、 14. 黄磷貯槽

図 2. 電炉法による黄磷の生産工程概略図

それぞれ破碎したりん鉱石、コークス、珪石を乾燥し、篩分けして、配合してからパケットエレベータ（2）から原料ホッパー（5）に揚げ、振動フィーダーから連続的に電炉（6）に投入する。原料は電炉内に黒鉛電極によるアーク放電の熱で熔融され、CO、P₂ガス、スラグ、りん鉄（Fe₂P）を生成する。スラグは3~4時間ごとにスラグ排出口から排出され、高压多量の水で水碎された後、水碎池に流れ込む。りん鉄は1日1回排出され、鋳型等に注入して、冷却後回収する。

電炉から排出されたガスはP₂ 300g/m³、CO > 70%、粉じん 50~150g/m³、温度約300°Cである。ガスはまず、乾式集塵器（7）に入り、そこで粉じん等を除去される。りんの沸点が281°C、りんを含む排ガスの露点が約180°Cであるため、集塵器内の温度は250~300°Cに維持して、りんをガス態に保つ状態で粉じんだけを除去する。

集塵器（7）から出たガスは直列連結の3台の冷却凝結塔（10）を通して、りんを凝結さ

せる。1号と2号冷却塔は60~70°Cの熱水、3号冷却塔が冷水を噴射して、ガス中のりんを凝結させる。凝結した液体りんは下部にある受け槽(11)に落下する。受け槽の水温が50~60°Cに維持しているため、りんが水層の下に液体りんの層を形成して分離される。集塵器で除去されない超微細の粉じんは冷却塔に水で濡らされ、一緒に受け槽に落下するが、りんの比重より軽いので、粉じんはりんの液層の上にりん泥の形で別の層を形成する。りんは経時にポンプ(13)で吸い上げ、貯槽(14)に送り、冷却されて、固体の黄磷として貯蔵する。りん泥は定期的に汲みあげ、りん泥貯槽に移す。

冷却凝結塔(10)から出た排ガスは50~60°Cがあり、CO_{80~90%}、りん2~4g/m³、少量のPH₃、CO₂、H₂Oを含んで、燃料または化学品の原料として利用される。

3. 電炉法の生産条件と注意点

①原料品質： 原料りん鉱石はP₂O₅>25%が必要である。25%以下のものも原料として使えるが、余分の脈石を熔融する必要があり、電気消費量が増大して、コストが上がる。通常、原料中のP₂O₅が1%低下するに当たって、黄磷1トンの生産に電気使用量が340kWh高くなる。また、炭酸塩類(CaCO₃、MgCO₃)の含有量が高いりん鉱石は使用する前に800~900°Cの煅焼処理をして、無用のCO₂を取り除くことも重要である。

珪石はりんの還元過程に助剤として還元反応に必要な温度を下げ、反応速度を加速させる。りん鉱石中のSiO₂含有量が足りない場合は珪石を配合する必要がある。原料珪石の品質要求はSiO₂含有率>96%、水分率<2.5%、粒度3~30mm、Fe₂O₃が少ないほどよい。

コークスは還元剤と導電材の二役を果たす。従って、要求される品質は固定炭素>85%、灰分<10%、ドラム強度DI>80、粒度3~5mmである。

②電極電流： 電炉は電極に流れる電流の大きさがアーク放電の強度、発熱量に影響する。従って、電流の制御は生産効率、生産コストに直接関連する。実際の操作では、電流値の制御は電極位置の調節により行う。電流値を大きくするには電極を下がり、電流値を小さくするには電極を引き上げることで、電極と原料との距離を調節することにより電流値を制御する。

③炉内の密閉と正圧の維持： 電炉が稼働する際に、加熱により多量のりん、一酸化炭素等の可燃性ガスが発生する。外部から空気が進入すれば、着火、爆発を誘発する恐れがある。また、りんと一酸化炭素は毒性があり、漏れた場合は、作業員と周辺住民、環境に悪影響を及ぼす。従って、炉内の密閉性能が非常に重要である。炉内を正圧に保つことも外部空気の進入を防ぐ有効手段である。

4. 黄磷の精製

電炉で生産した黄磷には集塵機で除去しきれない微細な粉じんとSiF₄由来のケイ酸(SiO₂)が混ぜて、コロイド状物質として存在する。品質要求が厳しい食品用、医薬品用りん酸塩に供するには精製が必要である。

精製は通常、蒸気加熱法で行う。黄磷と水と一緒に精製釜に移し、蒸気を精製釜のジャケットに通して精製釜を加熱する。黄磷液の温度上昇により、異物と黄磷とのコロイド構造が破壊される。精製釜内の温度を 60°C に保ち、精製した液体状の黄磷が釜の下に沈み、異物層が上に浮かび、水層も含めて 3 層に分ける。黄磷層から精製した黄磷を取り出す。

5. 副産物の利用

1 トンの黄磷を生産するには、P₂O₅ 含有量 30% のりん鉱石約 8 トン、珪石 1.5~2.5 トン、コークス 2 トン、電力 1.45 万 kWh を消費する。また、黄磷以外の副産物スラグ 8~10 トン、りん鉄 100~200kg、りん泥 150kg、電炉ガス 2500~3000m³ を排出する。その有効利用は環境保護と生産コストの引下げに重要な意義を有する。

①スラグ：スラグは主にカルシウム化合物やケイ酸塩類と少量のりん化合物で、CaO 45~55%、SiO₂ 40~45%、Al₂O₃ 2~5%、Fe₂O₃ 0.2~0.8%、P₂O₅ 0.8~2% である。水碎後、粒度が 0.5~5mm、嵩比重 0.8~1.0、密度 2.9 の灰白色の砂状を呈する。コンクリートの骨材、路盤材として利用できる。

②りん鉄：りん鉄 (Fe₂P) は原料の鉄分が還元され、りんと結合したものである。組成は P 25%、Fe 70%、少量の Mn、Ti、Si、S を含んでいる。りん鉄は冶金工業に特殊鋼の製造、脱酸素剤に利用できる。

③りん泥：りん泥はコロイド状のケイ酸塩類がりんに付着して泥のような形を呈する。りん泥は冷却凝結塔、りん液受槽、精製釜から回収される。水分を除去した乾物の成分は P₄ 70~90%、固体異物 (SiO₂、CaO、Fe₂O₃、炭素粒子) 10~30% である。りんの融点 44.1°C の物性を利用して、水と一緒にろ過装置付の蒸留釜に入れ、高温蒸気で 100°C に 2 時間加熱して、りんを融かす。りん液と水をろ過装置に通して固体異物から分離する。純度 98% 以上の黄磷として回収される。処理したりん泥はまだ 10% 以下のりんを残しているため、消石灰と混合して、加熱焙焼を経て可溶性りん酸 20~25% りん酸肥料になる。

一方、りん泥を富酸素の雰囲気に焙焼して、P₂O₅ に酸化して、水に吸収して、りん酸 (H₃PO₄) として回収する方法もある。

④電炉ガス：電炉ガスの 90% は CO で、少量の CO₂ (2~4%)、その他 (P₄、PH₃、H₂S、HF、SiF₄ 等) が 2~5% である。アルカリ液 (0.8~1.0% NaOH) 洗浄と活性炭吸着の 2 段階処理を経て、有害なりん、硫黄、フッ素成分を除去してから燃料や化学品の原料となる。

二、熱法りん酸

黄磷を原料として、燃焼酸化、水合等を経由してできたりん酸は熱法りん酸という。黄磷の純度が高いため、できたりん酸の純度も高く、品質要求の厳しいりん酸化合物の合成には欠かせない原料である。

1. 热法りん酸の生産原理

黄磷が酸素との燃焼酸化反応は、



生成した P_2O_5 が水に吸収され、水和反応でりん酸を生成する。



なお、水に吸収される際の温度が 450°C 以上の場合には、りん酸以外にもピロりん酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、メタりん酸 (HPO_3) を生成する場合もある。



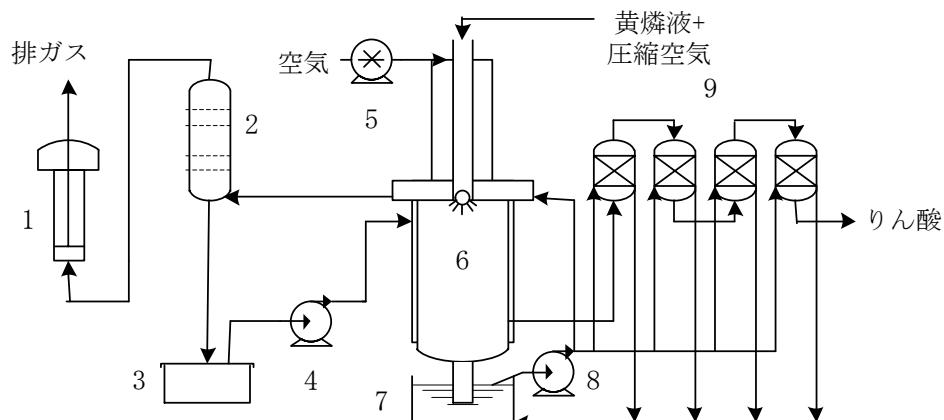
実際にりんの燃焼酸化反応は P_2O_5 のほか、少量の不完全な酸化物 (P_4O 、 P_2O 、 P_4O_6 等) を生成することもある。これらの不完全りん酸化物は水に溶け、水和反応で次亜りん酸 (H_3PO_2) 亜りん酸 (H_3PO_3) を生成する。必要な場合は、生成した次亜りん酸 (H_3PO_2) 亜りん酸 (H_3PO_3) を過酸化水素 (H_2O_2) で処理して、りん酸 (H_3PO_4) に酸化させることができる。

2. 热法りん酸の生産方法

黄磷が酸素との燃焼反応には多量の反応熱を放出する。その熱がそのまま残すと、りん酸のほか多量のピロりん酸、メタりん酸が生成し、りん酸の品質に影響する。反応熱の除去は希りん酸または水を利用する。従って、熱法りん酸の生産は反応熱の除去方法により酸冷法と水冷法に大別される。

①酸冷法による熱法りん酸生産方法

これは黄磷の酸化に発生した多量の反応熱を同じ燃焼塔内に予冷した希りん酸に吸収して、外部に移行して除去する。その工程の概略は図 3 に示す。



1. 排ガス処理塔、2. ミスト除去塔、3. 希りん酸受槽、4. 希りん酸ポンプ、
5. ブロワ、6. 燃焼塔、7. 冷却水槽、8. 冷却水ポンプ、9. 熱交換器

図 3. 酸冷法による熱法りん酸生産工程概略図

燃焼塔 (6) はステンレス製のジャケット付円筒型で、上部の直径は下部よりやや大きい。

冷却のためにジャケットの中に冷却水を流す。塔の頂部に越流リングを設け、冷却した希りん酸が越流リングから塔の内壁に沿って流下する。塔の頂部の中央に黄磷の燃焼ノズルを設け、予め蒸気または熱水により 60°C に加熱された液体黄磷を高圧 (>600kPa) 水蒸気または空気を使ってノズルから噴射する。ろ過した空気はノズルの周辺から塔内に導入して、黄磷と燃焼反応を起こし、りんを酸化させる。りんの燃焼火炎は内壁に沿って流下する希りん酸に囲まれ、燃焼塔に直接に当たらない。生成した P₂O₅ は希りん酸の水と水和反応を起こし、りん酸となる。

冷却用希りん酸は塔の頂部越流リングを越え、流下する際の温度が 40~60°C で、燃焼塔の底部から流出する際に温度は 90~95°C になる。生成したりん酸は熱交換器 (9) を通じて、熱を回収してから製品となる。一部のりん酸は水で希釈して、冷却してから再び燃焼塔に戻し、P₂O₅ の吸収・水和と反応熱の除去に供する。

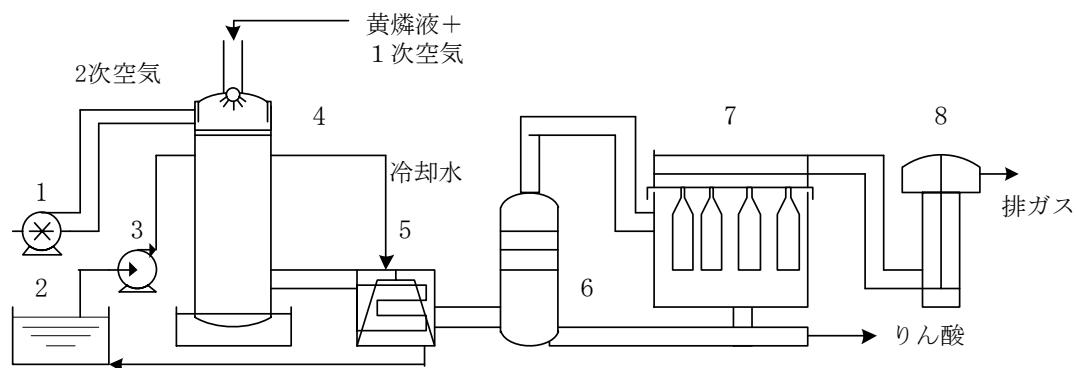
ノズルから噴射される黄磷の液滴の大きさが製品の品質に大きく影響を及ぼす。液滴が大きすぎると、未反応の部分がりん酸に残り、発火の危険性がある。従って、ノズルの設計、噴射用水蒸気または空気の圧力調整が非常に重要である。

燃焼塔 (6) から排出されたガスには多量のりん酸ミストがあり、ミスト除去塔 (2) で水を使ってりん酸ミストを吸収・除去してから排ガス処理塔 (1) を経て排出する。ミストを吸収した水は希りん酸の希釈に使う。

酸冷法を使って熱法りん酸 (85% H₃PO₄) 1 トンを生産するには、黄磷 270~280kg、水 100m³、空気 1850m³、水蒸気 280kg、電力 160kWh が必要である。りんの回収率が >99%。

②水冷法による熱法りん酸の生産方法

これは黄磷の燃焼は燃焼塔内に単独に行い、発生した反応熱が高温ガスの状態で水を使って冷却・除去する。冷却した P₂O₅ 気体は水に吸収され、水和してりん酸になる。その工程の概略は図 4 に示す。



1. プロワ、 2. 冷却水槽、 3. 冷却水ポンプ、 4. 燃焼炉、 5. ガス冷却器、 6. 水和塔、
7. 電気ミスト除去器、 8. 排ガス処理塔

図4. 水冷法による熱法りん酸生産工程概略図

燃焼炉（4）は円柱状で、 P_2O_5 の不必要的反応と腐食を防ぐため、内部の壁面と底がすべて黒鉛で覆われる。燃焼炉の頂部はステンレス製で、表面も黒鉛または耐火煉瓦により保護する。頂部の中央に黄磷の燃焼ノズルを設け、予め蒸気または熱水により 60°Cに加熱された液体黄磷を高圧（>600kPa）空気を使ってノズルから噴射する。黄磷の燃焼により燃焼炉内に高温（約 1000°C）になるため、燃焼炉の外側に冷却水で冷却する必要がある。燃焼炉内側の壁面には燃焼の高温による生成したピロりん酸とメタりん酸の膜が付着しているため、炎から保護する。

燃焼炉に於ける黄磷の燃焼はノズルから噴射された黄磷の気化状態、空気の供給量等に影響される。酸冷法と同じくノズルの設計、噴射用空気の圧力調整が非常に重要である。

ガス冷却器（5）は黒鉛製のチューブ式で、ガスはチューブ内、冷却水はチューブ外に流すことにより冷却する。燃焼炉（4）から出た P_2O_5 気体はガス冷却器を通して、温度を 180°C までに冷却してから水和塔（6）に送る。

水和塔（6）はステンレス製の円柱状で、塔の上部に水噴射ノズルを 3 層装着している。 P_2O_5 ガスが水和塔内で水により吸収され、水和りん酸となる。水和塔から排出されるガスは多量のりん酸ミストを含んでいるため、三段または 4 段直列連結の電気ミスト除去装置（7）でりん酸ミストを凝結して回収する。最後に排ガス処理塔（8）で残存のりん酸ミストを水で吸収してから排出する。ミストを吸収した水は水和塔（6）に送り、 P_2O_5 の吸収・水和に供する。

水和塔（6）から得たりん酸の量は約 55%、 H_3PO_4 濃度が 75~95%、電気ミスト除去装置（7）から回収したりん酸の量は約 45%、 H_3PO_4 濃度が 90~95%、この 2 者を合わせて製品りん酸（ P_2O_5 80~85%）となる。

水冷法を使って熱法りん酸（85% H_3PO_4 ）1 トンを生産するには、黄磷 273kg、水 80m³、空気 1715m³ が必要である。燃焼炉が高温のため、一部のりんがピロりん酸やメタりん酸に生成したため、りんの回収率が約 98%。