

File No. 75

熱法りん酸と湿法りん酸

同じりん酸系肥料に属しても、熔燐や過りん酸石灰はりん鉱石を加熱や硫酸処理で作られ、生産工程にりん酸が必要しないものであるが、重過りん酸石灰、りん安(MAPとDAP)はまずりん鉱石からりん酸を作り、そのりん酸を原料にして生産されたものである。

りん酸の作り方は空気中燃焼酸化の有無により 2 つに分けられる。一つはりん鉱石を加熱して、高温でりんを気化させ、冷却凝集して黄磷にしてから、空気中に燃焼酸化させ、りん酸にする方法である。この方法で作られるりん酸は黄磷の燃焼酸化で得たものであるため、熱法りん酸と呼ばれる。もう一つはりん鉱石を硫酸と反応させ、りん酸と石膏を生成させ、石膏をろ過除去した粗りん酸液はさらに精製を経て、りん酸となる方法である。この方法で作られるりん酸はりん鉱石の分解液から精製したものであるため、湿法りん酸と呼ばれる。以下は熱法りん酸と湿法りん酸の製法、用途、異なるところを簡単に紹介する。

1. 热法りん酸

熱法りん酸の原料は黄磷(白磷と呼ばれることもある)である。純粋な黄磷は白い光沢を有するろう状固体物で、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(図 1)。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するため、ニンニクの匂いを帯びることがある。

黄磷の融点が 44.1°C、沸点 281°C、相対密度 1.82、発火点 35~40°C である。性質が活発で、空気中の酸素と接触してすぐ酸化し、発火燃焼する。酸化された物質は P₂O₅ で、水に吸収されれば、りん酸となる。



図 1. 黄磷



図 2. 黄磷を保管するドラム缶

黄磷の作り方は、りん鉱石に助剤(珪石等)、還元剤(コークス)を一定の比率で加え、加熱熔融すれば、りんが還元され、蒸気の形で気化し、冷却凝結して黄磷として回収される。りんの還元気化は高温が必要で、その温度は 1450°C 以上である。通常、電気炉を使い、電極間のアーク放電で高温を作り出し、りんを還元気化させる。

黄磷は空気中に自燃性があり、水中に保管しなければならない。通常、黄磷を水に漬けた状態でドラム缶に密閉保管する（図2）。黄磷を空気中に燃焼させ、五酸化二りん（P₂O₅）を生成させ、純水でそれを吸収して、りん酸になる。黄磷からりん酸にする装置は熱法りん酸反応塔と呼ばれる（図3）。



図3. 热法りん酸反応塔

黄磷から作った熱法りん酸は濃度80～85%で、不純物が非常に少なく、品質要求の厳しい食品用、農薬品、医薬品用りん酸塩化学品には打って付けの原料である。ただし、生産コストが高く、りん安などの肥料製造に使うことがないが、一部高品質の養液栽培専用肥料や葉面散布用肥料に使われているりん酸一安、りん酸一加里などは食品用、医薬品用から転用されるもので、熱法りん酸を原料にするものである。

2. 湿法りん酸

硫酸、硝酸、塩酸等の強酸を使って、りん鉱石を分解することにより得たりん酸は湿法りん酸と呼ばれる。製造コストと後工程の精製処理を考慮して、ほとんど廉価の硫酸を使うが、ヨーロッパでは副産物の石膏を出さないため、硝酸で処理して、副産物を硝酸カルシウムにするところもある。

硫酸分解による湿式りん酸の生産方法は生成された副産石膏の種類により、二水石膏法、半水一二水石膏法、半水石膏法に大別される。大体、生産効率（ろ過、洗滌のしやすさ）では、二水石膏法>半水一二水石膏法>半水石膏法の順であるが、得られるりん酸濃度では、逆に半水石膏法>半水一二水石膏法>二水石膏法の順である。現在、生産効率の良い二水石膏法が一番よく採用される。

二水石膏法はりん鉱石と硫酸が反応した後、スラリー温度を80℃以内、りん酸濃度を30%未満に制御して、石膏を40～200μmの大きなサイズの粗大な二水塩結晶として析出させ、ろ過分離を経て、りん酸液を回収する方法である。

回収されたりん酸液は濃度28～30%のもので、鉄やマグネシウム、アルミニウムの不純物が多く、黄褐色を呈し、粗りん酸と呼ばれる。そのままでもりん安（MAP、DAP）や化

成肥料の原料として使うこともあるが、通常、粗りん酸を濃度40～55%まで濃縮してからりん安や化成肥料の製造に供する。

粗りん酸は不純物が多く、品質が劣る。工業用りん酸塩化学品の原料にするにはさらに精製して、不純物を取り除く必要がある。精製には有機溶媒を使うことが多く、特にリン酸トリプチルがりん酸の抽出剤としてよく使われる。その精製工程はまずりん鉱石粉を使って、粗りん酸液に残存している硫酸を除き、活性炭を使って脱色してからリン酸トリプチルを使ってりん酸を抽出濃縮して、精製りん酸とする。図4は湿法りん酸の精製純化設備の写真である。



図4. 中国貴州瓮福グループの世界最大の湿法りん酸精製プラント

湿法りん酸は黄磷から作った熱法りん酸に比べ、生産設備、消費エネルギー、生産コスト、操業安全性等が優れたため、品質要求が厳しくないりん酸系肥料（DAP、MAP等）及び化成肥料には最適の原料である。モロッコ、チュニジアなどりん資源の豊富な国は濃度50～55%の粗りん酸をDAPの原料として大量に輸出している。

3. 热法りん酸と湿法りん酸を原料とするりん酸塩製品の区別方法

湿法りん酸は熱法りん酸に比べ、生産コストが断然に安いため、現在作られているりん酸の85～90%は湿法りん酸で、熱法りん酸が10～15%しかない。また、湿法りん酸の約80%は精製せずにそのままりん安などの肥料原料、約20%は精製純化して工業用りん酸塩化学品の原料として使われている。食品用や医薬品用りん酸塩化学品は不純物、特に重金属含有量の規制が厳しいため、純度が非常に高く、不純物が非常に少なく、特に重金属が

ほとんど含まれない熱法りん酸を原料とすることが多い。

養液栽培や葉面散布に良く使われているりん酸一安とりん酸一加里は原料に使用するりん酸の違いにより製品の価格が1万円／トン以上の開きがある。

熱法りん酸を原料にして合成されたりん酸一安とりん酸一加里は、純度99%以上、重金属がなく、食品用または医薬品用として販売される。

湿法りん酸を原料にして合成されたりん酸一安とりん酸一加里は、りん酸の精製程度により、純度95～98.5%で、0.5～1%以上の硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、りん酸鉄、りん酸マグネシウム、りん酸アルミニウム等の不純物を含有するほか、微量の重金属を検出することもあります。主に農業用（養液栽培肥料）と工業用として販売される。

りん酸一安、りん酸一加里製品はその原料が熱法りん酸か湿法りん酸かについて、次の簡易鑑別方法がある。

① 結晶の色

熱法りん酸を原料とするものは白い結晶である。湿法りん酸を原料とするものはやや灰色を帯びる白い結晶である。但し、一緒に並べて比較しないと、わからない場合もある。

② 結晶の形状

熱法りん酸を原料とするものは四角いまたは長方形の結晶です。結晶サイズがやや大きい。湿法りん酸を原料とするものは細長い針状の結晶です。結晶サイズが小さい。

③ 溶液の懸濁物

熱法りん酸を原料とするものは水に溶かした溶液が無色透明の清澄液で、懸濁物が見られない。湿法りん酸を原料とするものは水に溶かした溶液が無色透明であるが、ごく微量の白く薄い糸状の懸濁物が発生することがある。この懸濁物は湿法りん酸由来の不溶性りん酸鉄、りん酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどである。但し、懸濁物は養液栽培に使うノズルやパイプに付着して培養液の流動を妨げることがない。