

未来社会創造事業 探索加速型
「持続可能な社会の実現」領域
終了報告書(探索研究)

H30年度
終了報告書

平成 29 年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：長坂 徹也]

[東北大学大学院工学研究科・研究科長・教授]

[研究開発課題名：P イノベーション創出技術開発]

実施期間：平成 29 年 11 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

§ 1. 研究実施体制

(1) 青葉山チーム（東北大学）

① 研究開発代表者：長坂徹也（東北大学工学研究科、副研究科長・教授）

② 研究項目

- ・粗リン酸からの黄リン製造実験
- ・粗リン酸からの黄リン生成機構の解明
- ・黄リンの純度に及ぼす粗リン酸成分の影響

(2) 片平チーム（東北大学）

① 主たる共同研究者：北村信也（東北大学多元物質科学研究所、教授）

② 研究項目

- ・製鋼スラグ等未利用リン資源からの粗リン酸製造実験
- ・製鋼スラグからのリンの選択浸出性に関する研究
- ・浸出残渣の高炉原料化に関する研究

(3) 三國チーム（三國製薬工業株式会社）

③ 主たる共同研究者：梶野正博（三國製薬工業株式会社、研究開発部長）

④ 研究項目

- ・リン蒸気からの黄リン回収実験

§ 2. 研究実施の概要

黄リンは、先端工業技術で広く用いられる重要化学物質であるが、リン資源は日本でまったく産出せず、すべてを輸入に依存している。本研究では、製鋼スラグや下水汚泥等から濃縮粗リン酸(オルトリン酸 H_3PO_4 または亜リン酸 H_3PO_3)を製造し、これらの低温炭素還元法による高純度黄リン (P₄) の製造する技術開発を目的としている。

本研究では国内未利用リン資源から高純度黄リンの生産を可能とする技術開発を行うが、具体的には、①製鋼スラグや下水汚泥等の廃棄物からの粗リン酸製造、②粗リン酸の低温炭素還元による高純度黄リン（大略 99.9%）製造の可能性をベンチスケールで実証する。本プロジェクトの進展により、わが国に年間 2 万トン規模の高純度リン素材生産拠点を構築し、リンとして年間推定 30 万トン国内で発生するリン含有廃棄物・副生物の 7%を高純度リン原料として調達可能となり、「リン資源のない日本」をその資源制約から解放でき、リンを必要としている産業や農業において多大の貢献となる。

本提案の研究開発は（1）製鋼スラグからの粗リン酸製造（共同研究者グループ（片平チーム）が主体）、（2）リン酸（ H_3PO_4 ）炭素還元による黄リン製造（代表研究者グループ（青葉山チーム）が主体）、（3）液体リン回収法の開発（研究開発参加者（三國チーム）と代表研究者グループの共同）の3つの工程に分け、それぞれ連携しながら研究開発を進めた。得られたおもな結果を以下に示す。

(1) 製鋼スラグからの粗リン酸製造

製鋼スラグの酸によるリンの分離抽出プロセスにおいて、一定の pH 環境下（ $\text{pH} < 3$ ）の酸性溶

液中で Fe や Mn の析出を抑えて HAP(ハイドロオキシアパタイト) として製鋼スラグから溶出率 90%で効率的にリンを選択的に分離回収するプロセスを確立した。製鋼スラグから製造する HAP には、リン酸カルシウムの再生成等の悪影響を及ぼす Si および Ca がある程度含まれていたため、これを低減する条件について研究を行なった。得られた HAP をアルカリ溶液下での溶解度の差を利用して SiO₂ を分離し、(2) さらにその残液から硫酸を用いて Ca 分離、(3) さらに処理後の溶液から H₃PO₄ を蒸発させ硫酸を分離する 3 工程により、製鋼スラグから製造する HAP に含まれる有害な Si および Ca を著しく低減したリン酸を製造する溶出処理条件を確立した。

(2) リン酸 (H₃PO₄) 炭素還元による黄リン製造

未反応のポリリン酸の析出を防ぎ、安定して液体リンを連続的に生成する反応条件として「還元反応により発生するガス流量を所定の流量以下になるようにリン酸の供給速度を設定制御する必要があること」を明らかにした。実験結果から反応は物質移動律速条件で進行しているため、Chilton-Colburn の物質移動相関式と固定層における反応モデルを組み合わせて以下の反応モデルを得た。

$$\ln(Y_1/Y_2) = C_1 a z / (N_{Re}^m N_{Sc}^n) \dots\dots (1)$$

ここで Y₁ と Y₂ はそれぞれ充填層入り口と出口での反応生成物の分率、C₁, m および n は定数、a は表面積、z は充填層の位置、N_{Re} はレイノルズ数、N_{Sc} はシュミット数である。(1)式と実験結果の比較検討により、(1) 式が充填層におけるリン酸還元モデルに適用できることを確認した。

(3) 液体リン回収法の開発

電気炉方式とは異なり充填層による還元反応の場合、生成したリンの回収は原理的に容易であることが実験を通して明らかになった。縦型炉を用いた充填層での還元反応において、充填層反応帯の出口下端部からさらに 100°C以下となる位置までにも充填層を延長し、充填層内の空間部でのリン蒸気の衝突頻度大きくすることにより、リン蒸気 P₄ を充填粒子表面や反応管の壁に凝縮させて、液体となったリンを充填層粒子表面や反応管壁に沿って流下させることにより、反応管下部に設置した水を入れたリン容器に容易に回収保持できることを明らかにした。このため、従来リン回収に用いていた水スクラバーなどの大型回収設備が不要となる。このことは、充填層型反応システムの大きな利点である。