

誰も関心をもたなかった元素のはなし



随 筆

大 竹 久 夫*

An element to which nobody paid much attention

Key Words : Elemental phosphorus, Supply risk, Phosphorus upcycling

はじめに

元素周期表の15番目にリン(P)という元素がある。リンはどこにでもありそうな地味な元素で、これまでせいぜい肥料の三大要素(窒素、リンおよびカリ)の一つぐらいにしか思われてこなかった。しかし、リンこそ人類が実験を通して最初に発見した元素であり、人とリンとの付き合いは長い¹⁾。今から約350年前の1669年、ドイツのハンブルグにいたヘニッヒ・ブランドという錬金術師がリンを発見した。ブランドは、当時この世にあると信じられていた鉛や銅などを黄金に変える「賢者の石」を見つけようと、人の尿をバケツ60杯分ほど集め、砂を混ぜて加熱し、残留物を水で洗いさらに加熱したところ、空气中で青白く光る不思議な物質を発見した。

ブランドが発見したこの物質は、今日では黄リンと呼ばれるリンの単体(P₄)であった(図1)。リンの単体は、その分子構造により色が変わるため、白リン、黄リン、赤リンや黒リンなどと、見た目の色で呼び名がつけられている。最も単純な構造をしたリンの単体は、2つのリン原子が3重結合したガス状のP₂分子であるが、P₂は容易に2分子が結合してリン原子4つが正四面体を構成する白リン(P₄)になる。白リンは時間の経過とともに線状のポリマーである赤リンに変化することが知られており、黄リンは白リンにこの赤リンなどが少し混ざったもの

図1 黄リン(P₄)

である。黄リンは反応性が極めて高く、空気中では容易に燃焼して酸化物(P₂O₅)となる。このため地球上では、黄リンは自然界には存在せず、人間だけがこれをつくることができる。

国のマテリアル政策から抜け落ちていた

2021年9月、中国で黄リンのスポット価格が異常なほど高騰した。中国は世界の黄リンの7割余りを生産している。前年までの最高値は、2019年7月に記録された約43万円/トン(日本円換算)だったが、2021年9月にはあっと言う間に100万円/トンを越えてしまった²⁾。珍しく、日本経済新聞や朝日新聞が、「黄リン価格年初比7割高一半導体製造コスト押し上げも」や「黄リン価格高騰日本企業まさか」などと報じると、筆者のいる一般社団法人リン循環産業振興機構には、テレビ局や商社などから多数問い合わせがあった。商社などからの問い合わせの多くは、黄リンの価格高騰にビジネスチャンスを感じたのか「当社で何ができるかを知りたい」との相談だった。



* Hisao OHTAKE

1949年7月生まれ
大阪大学大学院 工学研究科 発酵工学
専攻博士後期課程修了(1978年)
現在、一般社団法人 リン循環産業振興
機構 理事長 工学博士
TEL : 0280-51-6584
E-mail : ohtake@pido.or.jp

いま世界で、リンが重要なマテリアルであるとの認識が広がっている。リンは、電気自動車 (EV) 用二次電池の正極材 (LiFePO_4)、電解液 (LiPF_6) や硫化物系全固体電池の電解質 (Li-Si-P-S-Cl 系結晶質) として、いま世界の EV 業界で注目を集めている。深刻な供給不足が続く半導体の分野でも、リンは N 型半導体製造のドーピング剤 (PH_3)、半導体ウエハ窒化膜のエッチング液 (H_3PO_4)、太陽電池 (InGaP) や量子ドット (InP) などの化合物半導体の製造になくはない。とくに最先端の半導体製造には、不純物 0.01 ppm 以下の極めて純度の高い熱リン酸が必要とされる³⁾。

リンはまた、脱炭素社会で注目を集める太陽光発電システムの蓄電池 (LiFePO_4) や、パソコンや OA 機器の筐体に使われる合成樹脂の非ハロゲン難燃剤 (赤リンや有機リン酸エステル) や、わが国で年間の売り上げ高が 1,000 億円あると言われる C 型肝炎特効薬をはじめとする医薬品の製造にも使われる。世界中がいま最も必要としている新型コロナウイルスワクチンでも、リンは有効成分のトジナメラン (mRNA) ばかりか、添加物のリン脂質 (DSPC) に加えて、2つのリン酸塩が緩衝液に使われている。もちろん、PCR 検査液の最も重要な成分 (dNTP) もリン製品である。いずれも、黄リンを出発原料とする高純度のリン化合物がなければ生産できない。にもかかわらず、リンはこれまで国のマテリアル政策から抜け落ちた存在であった⁴⁾。実に不思議な話である。

いのちの元素

リンは、人間が生きるために絶対的に必要な「いのちの元素」でもある¹⁾。人間の体は約 30 余りの元素からできており、重量比率が 1% 以上ある多量元素には、酸素、炭素、水素、窒素、カルシウムおよびリンの 6 つがある。その中でリンだけが日本に資源がない。リンがなければ DNA も細胞膜もつけれない。食事をして、エネルギーを獲得することすらできない。厚生労働省の食事摂取基準によれば、日本人が健康な生活を送るためには、ひとり毎日約 1 グラムのリンを摂ることが目安とされている⁵⁾。日本列島に住む約 1.2 億人が、ひとり毎日約 1 グラムのリンを摂取すると、1 年間では約 4.6 万トンになる。4.6 万トンは、静岡県 of 浜松市の人口約 77

万人の体重を足し合わせたほどの重量であるから、決して少ない量ではない。リン鉱石資源をもたないわが国は、人が摂取するだけでも、これだけ多くのリンを毎年海外から輸入し続けなければならない。

2022 年 2 月末の衆議院予算委員会で、わが国がリンを確保することが食料安全保障及び経済安保のいずれにおいても重要との指摘がなされた⁶⁾。短時間とはいえ、国会でリンについて質疑応答が行われたことは、戦後の食料難の時代を除けば、恐らく初めてのことでないだろうか。リンほど食料生産からものつくり産業まで、幅広い分野で人との関りをもつ元素は他にない。しかしそのことが逆に、従来の行政や学問の枠組みの中でリンを取扱うことを難しくして、リンについての「知の空白と政策の空洞化」を生む原因となったのかもしれない¹⁾。

日本人が知らない世界の黄リン問題

黄リンは、世界でも中国、米国、カザフスタンおよびベトナムのわずか 4 か国でしか生産されていない。黄リンは今も、19 世紀後半に確立された高温 ($1,400\text{--}1,500^\circ\text{C}$) の電気炉を用いる電気抵抗溶融炉法により生産されている (図 2)。この技術は、固体原料のリン鉱石とシリカを高温 (約 $1,400^\circ\text{C}$) の電気炉内で溶解し、溶出したリン酸をコークスにより還元するため、膨大な電力 (黄リン 1 トン当たり約 14,000 kWh) が消費される。EV の単位電力消費量当たりの走行距離は約 7 km/kWh であるから、EV 一台が日本の自動車の平均走行距離 (約 8 千 km/年) を走ると、消費する電力量は約 1,150 kWh/年となる。世界の黄リン生産は約 108 万トン/年であるから¹⁾、その年間電力消費量は約 150 億 kWh を



図 2 黄リン製造のための電気抵抗溶融炉 (中国開磷市)

越える。これはなんと、EV 約 1,300 万台が消費する年間電力量に匹敵する。

一方、原料のリン鉱石には、天然放射性物質や有害重金属類が含まれており、その多くが黄リン製造後に固形廃棄物（スラグ）に移行する。このスラグは極めて有害なため引き取り手がなく、黄リン製造工場付近に山積みされる。米国唯一の黄リン製造工場が今も稼働しているアイダホ州ソーダスプリングスは、かつては数多くの炭酸泉で有名な観光地であったが、今では黄リン工場から出た天然放射性物質を含むスラグにより、米国でも有数の汚染地区として知られるようになってしまった。

前にも述べたように、中国は世界の 7 割余りの黄リンを生産している。しかし、近年中国政府は環境汚染や省エネへの対策が不備な中小の黄リン工場を閉鎖させる方針をとっており、中国の黄リン生産能力は急速に低下している。すでに中国と米国は、黄リンの輸出をほぼ停止しており、世界で輸出される黄リンの量は、年間約 18 万トン（生産量の約 17%）しかない。しかも世界の黄リン輸出量の約半分は欧州へと向かっており、日本は南北アメリカ向けを除いた残りのわずかに年間約 5 万トンを、ハイテク産業が盛んな韓国、台湾やインドなどと奪い合う構図となっている。

日本の脆弱なリンサプライチェーン

わが国は、1980 年代前半まで国内で黄リンを生産していた。しかし、2 度のオイルショックを経て国内生産は終焉し、1986 年から完全な輸入国となった。当初、日本の黄リンの輸入相手国は多様であり、その中でも米国が最大の輸入相手国であった（図 3）。しかし米国は、遺伝子組換え作物栽培のための除草剤を海外で生産するため、ブラジルへの輸出を優先し、2002 年には日本市場を切り捨てた。その後日本は、黄リンのほとんどを中国から輸入するようになったが、2008 年に起きた四川省大地震により中国からの黄リンの輸出量が激減してからは、黄リンのほぼ全量をベトナム一国に頼るようになっていく。

日本は現在、黄リンに限らずほぼ全てのリン製品を海外からの輸入に頼っているが、近年中国への輸入依存度が著しく強まっている。2020 年現在、わが国のリン製品の輸入における中国への依存度は、先進国の中でも最も高い。とくにこの数年、肥料用

リン酸の中国依存度が激増している。わが国の食料自給率が低いことはよく知られているが、食料生産に欠くことのできないリン肥料まで、中国からの輸入一辺倒になっていることを知る人は少ない。

求められる根本的対策

日本には、リン鉱石、黄リンやリン肥料などとして輸入されるリンの量とほぼ同量のリンが、食料、家畜飼料、鉄鉱石や石炭に含まれて、毎年持ち込まれている⁷⁾。食料及び飼料に含まれるリンは、最終的に下水汚泥、し尿汚泥や家畜ふん尿に移行する。また、鉄鉱石や石炭に含まれるリンの多くは、製鉄の副産物である製鋼スラグに移行する。なかでも製鋼スラグは、わが国最大の未利用リン資源であり、これだけでもリン鉱石として輸入されるリンの約 3 倍ものリンを国内で供給できるポテンシャルをもっている。しかし、肥料は安価なため、回収したリンを肥料に利用するだけでは、事業がビジネスとして成り立ちにくい。経済採算性を考えれば、回収リンを黄リン生産のための原料に回して、高純度のマテリアルとしてリンを「アップサイクル」する必要がある⁷⁾。そのためには、回収リンから黄リンを製造できる画期的な技術イノベーションが求められる。

黄リン生産のための原料を、リン鉱石ではなく国内で回収が可能なリン酸にすれば、電気抵抗溶融炉法が抱える問題を一気に解決にできる可能性がある。国内の未利用リン資源から回収されるリン酸には、天然放射性物質は含まれておらず、有害な重金属類もリン鉱石に較べはるかに少ない。もちろん原料を海外から輸入する必要もなくなる。固体原料のリン鉱石の代わりに、液体原料としてリン酸を用いることにより、高温で固体原料を溶融する必要がなくなり、大幅に電力消費量を削減できる可能性がある。さらには、有害物質を含む大量のスラッジも発生しない。リン酸の炭素熱還元では副産物として一酸化炭素が発生するが、一酸化炭素は二酸化炭素と違い有効利用する C1 化学の技術がある。また、還元剤に炭素を用いない無炭素還元法も開発することは可能であり、これにより世界初の低（無）炭素省エネ型の画期的な黄リン製造プロセスを開発できると考えられる。すでに室内実験ではあるが、東北大学などで、リン酸液を原料に黄リンが製造できることには成功しており、いま事業化へむけた産官学の取組

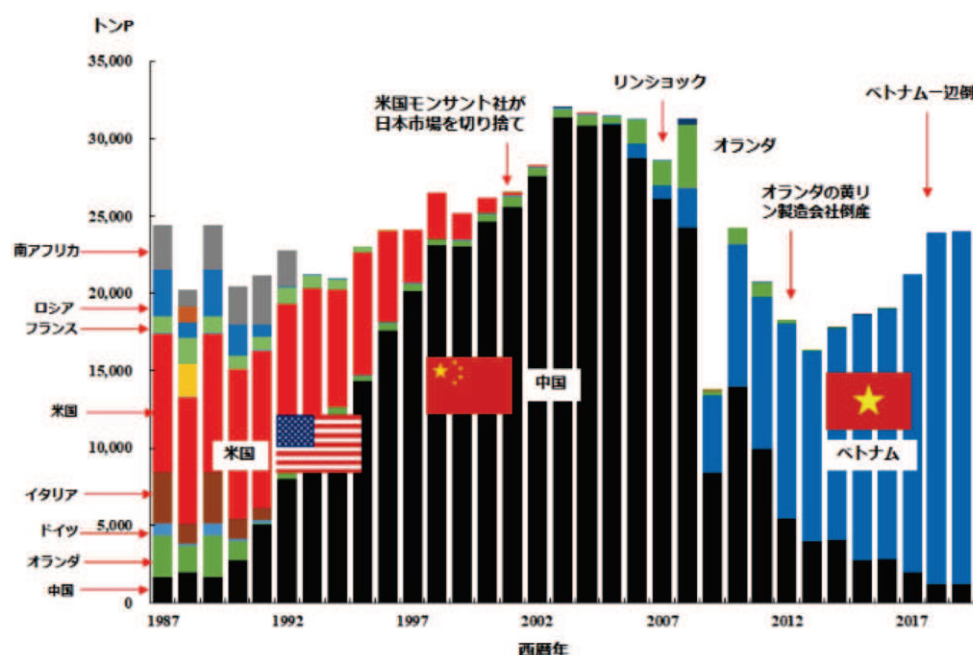


図3 日本の黄リン輸入相手国と輸入量の推移

が進行中である。

おわりに

リンはこれまで、人々の関心を集める元素では決してなかった。そのため、わが国にはリンの研究者の数は少なく、国にもまだリンについて俯瞰的に政策立案をするような部署もない。しかし、リンほど食料生産からものづくり産業まで幅広い分野で使われている元素はほかにない。リン鉱石資源をもたないわが国は、国内にある未利用のリン資源からリンを回収し、これを肥料原料に回すとともに、回収リンから黄リンを製造する「リンのアップサイクル」と呼ぶべきプロセスを実現する必要がある。そのためは、世界に例をみない画期的な黄リン生産を可能とする技術イノベーションに取り組む必要がある。2021年、EUは欧州における黄リン生産の復活を目指すプロジェクトに約15億円の研究費を配分した。米国も同年、リンの持続可能性に関する研究開発に25億円の資金を投入している。日本もぜひ経済安保の観点からも、黄リンのイノベーション事業に投資をして、わが国の脆弱なリンサプライチェーン

の強靱化に取り組むべきであろう。

最後に、一般社団法人リン循環産業振興機構は、持続可能なリン利用の実現をめざすわが国唯一の産官学連携組織として、リン利用に関する技術とビジネスのイノベーションに取り組んでいる。ご関心の方は、ぜひ当機構の事務局 (jimu@pido.or.jp) までご連絡頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) 大竹久夫著、リンのはなし、朝倉書店 (2019).
- 2) Sunsirs Commodity Exchange,
<https://www.sunsirs.cn/>.
- 3) 大竹久夫ら編著、リンの事典、朝倉書店 (2018).
- 4) 資源エネルギー庁、鉱物資源をめぐる現状と課題—鉱物資源の全体像、平成26年5月.
- 5) 厚生労働省、日本人の食事摂取基準2020年版.
- 6) 衆議院TVインターネット審議中継2月21日,
https://www.shugiintv.go.jp/jp/index.php?ex=VL&deli_id=53635&media_type=.
- 7) H. Ohtake and S. Tsuneda eds., Phosphorus recovery and recycling, Springer Nature, 2019.