

リン鉱石

1. リン鉱石の種類

リン鉱石の主要な鉱石は次のものである。^[1]

(a) リン灰石 (apatite, $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$)

(b) 天然のリン酸カルシウム (リン酸三カルシウム又はリン灰土)、天然のリン酸アルミニウムカルシウム及びリン酸塩を含有する白亜 (天然にリン酸カルシウムと混合している白亜)。

リン鉱石 (phosphate ore) は、リン酸塩鉱物を主成分とした鉱石である。リン鉱石は、その成因によって、無機質と有機質リン鉱石とに分けられる。

無機質リン鉱石は、マグマや火成岩の生成、活動によってできる鉱物であり、代表的な鉱物にリン灰石 (アパタイト) がある。その主成分は、リン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) で、化学組成は $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$ である。

有機質リン鉱石は、魚類や脊椎動物の遺骸が海底で堆積し、地殻の変動・隆起により陸化してリン灰土 (phosphorite) となったものをいう。海成リン鉱石 (marine phosphorite) や堆積リン鉱石の別名がある。主成分は、リン酸三カルシウムである。

海成リン鉱石のなかには、海鳥の糞が珊瑚礁に堆積し、リン酸分がしみこんだものをグアノ (guano) という。^[2]

2. リン (P : phosphorus) の特性値と概要

- ・陽子数 : 15
- ・価電子数 : 5
- ・原子量 : 30.973761
- ・融点 : 44.2°C
- ・沸点 : 280°C
- ・密度 : 1.82
- ・存在度 (地球) : 1000ppm ^[3]

リンは、生物にとって不可欠な元素であり、リンの化合物であるリン酸カルシウムは骨や歯の構成要素である。生体内のエネルギー源としてはたらく ATP (アデノシン三リン酸) はリン酸の化合物である。この ATP のエネルギーを使うことで、私たちの筋肉が動いているのである。その他、リン鉱石から誘導されたリン化合物は、肥料としての利用が最も多く、リンの無機薬品は洗剤など生活用品にも利用されている。

3. 産地

リン鉱石の世界の埋蔵量は、約 180 億トンと推定されている。国別の埋蔵量は中国 (37%)、モロッコ (32%)、南アフリカ (8.3%)、アメリカ (6.7%)、ヨルダン (5.0%)、ブラジル (1.4%)、ロシア (1.1%)、である。中国とモロッコの上位 2ヶ国の埋蔵量は約 68% を占める。リン鉱石の 2007 年における世界の生産量は約 1 億 48 百万トンと推定されている。国別の生産量はアメリカ (20%)、モロッコ (19%)、中国 (24%)、ロシア (7.5%)、チュニジア (5.2%)、ヨルダン (3.9%)、ブラジ

ル (4.1%)、である。中国、アメリカ及びモロッコの上位3ヶ国の生産量は約60%を占める。^[4]

アメリカのフロリダ州はアメリカ全生産量の、70%にあたる量を産出している。フロリダ州には、大規模な海成のリン鉱層が分布する。その鉱床はリン分を含む礫(小石, land pebble)、砂(phosphatic sand)と砂混じりの粘土からなる。モロッコにも大規模な海成のリン鉱層が分布する。中国には、主に、ドロマイドを含む無機質のリン灰石が分布する。日本のリン鉱石は、石川県能登島西岸の半浦付近で、以前は少量採掘されていたが、鉱床の規模が小さく、低品位であったため、現在、採掘は行われていない。^[2]

4. 輸入先国

日本はリン原料を全量輸入しており、リン鉱石及びリン鉱石を出発原料として誘導されるリン(黄リン、赤リン)、リン酸、ポリリン酸、リン酸塩類、次亜リン酸塩類、亜リン酸塩類、過リン酸石灰、重過リン酸石灰、リン酸第一アンモン、リン酸第二アンモンなどの形態で輸入している。2005年におけるリン鉱石の輸入量は77万4千トンであり、表-1に国別輸入量を示す。国別では中国(50%)、ヨルダン(19%)、モロッコ(15%)、南アフリカ(14%)、イスラエル(2%)である。^[5]

表-1 リン鉱石の国別輸入量

品目名	2005. 1~12 輸入実績				比率
	単位	合計	輸入国	輸入量	
天然のリン酸カルシウム及びリン酸アルミニウムカルシウム並びにリン酸塩を含有する白亜					
粉砕していないもの	トン	2,640	大韓民国	2,640	100.0
粉砕したもの	トン	771,657	中華人民共和国	387,333	50.2
			ヨルダン	149,420	19.4
			モロッコ	111,930	14.5
			南アフリカ共和国	111,274	14.4
			イスラエル	11,700	1.5

表-2に、リン鉱石を出発原料とした誘導品の2005年における国別輸入量を示す。主として、肥料用に使用される過リン酸石灰、リン酸第一アンモン及びリン酸第二アンモンは有機質リン鉱石を大量に産出するアメリカからの輸入が多い。また、無機薬品用に使用されるリン、リン酸などは無機質リン鉱石を産出する中国からの輸入が多い状況である。

表-3、表-4、表-5にはそれぞれ窒素肥料、リン酸肥料、カリ肥料の国別輸入量を示す。

表-2 リン鉱石誘導品の輸入量(財務省：貿易統計 2005 より編集)

品目名	2005.1～12 輸入実績				
	単位	合計	輸入国	輸入量	比率
リン	トン	31,481	中華人民共和国	30,906	98.2
			オランダ	482	1.5
			ベトナム	50	0.2
			その他	42	0.1
リン酸、ポリリン酸	トン	35,671	中華人民共和国	19,511	54.7
			南アフリカ共和国	13,783	38.6
			台湾	1,060	3.0
			その他	1,317	3.7
過リン酸石灰(SSP)	トン	59,641	アメリカ合衆国	49,029	82.2
			中華人民共和国	10,612	17.8
重過リン酸石灰(TSP)	トン	13,740	中華人民共和国	13,700	99.7
			インドネシア	40	0.3
リン酸第一アンモン(MAP)	トン	124,481	アメリカ合衆国	113,882	91.5
			中華人民共和国	5,516	4.4
			モロッコ	4,668	3.7
			その他	415	0.3
リン酸第二アンモン(DAP)	トン	373,179	アメリカ合衆国	288,964	77.4
			ヨルダン	75,170	20.1
			中華人民共和国	5,792	1.6
			その他	3,253	0.9

表-3 窒素肥料国別輸入量

品目名	2005.1～12 輸入実績				
	単位	合計	輸入国	輸入量	比率
窒素肥料	トン	456,856	中華人民共和国	174,845	38.3
			カタール	131,824	28.9
			マレーシア	97,082	21.3
			その他	53,105	11.6

表-4 リン酸肥料国別輸入量

品目名	2005.1～12 輸入実績				比率
	単位	合計	輸入国	輸入量	
リン酸肥料	トン	166,634	中華人民共和国	108,267	65.0
			アメリカ合衆国	49,029	29.4
			大韓民国	9,298	5.6
			その他	40	0.0

表-5 カリ肥料国別輸入量

品目名	2005.1～12 輸入実績				比率
	単位	合計	輸入国	輸入量	
カリ肥料	トン	903,455	カナダ	500,102	55.4
			アメリカ合衆国	141,614	15.7
			ロシア	89,753	9.9
			その他	171,986	19.0

5. リン鉱石の精製法及び誘導品の製造法

図-1 に示した様に、リン鉱石の多くが化学肥料の原料として使用される。また産業用の化学製品の原料にも利用される。

① 肥料用リン鉱石の精製と誘導品：

肥料用に使用されるリン鉱石は、大部分が海成のリン鉱床から採掘されたリン鉱石を使用する。過リン酸や溶成リン肥は、直接鉱石から肥料にするが、化成肥料は、採掘されたリン鉱石を粉碎し、浮遊選鉱などにより品位を上げたリン鉱石を硫酸と反応させて、リン酸を製造（湿式法）する。硫酸との反応により副生成物として、リン酸石膏、過リン酸石灰(single superphosphate：SSP)、が得られる。湿式法により製造したリン酸とリン鉱石を反応させて重過リン酸石灰(triple superphosphate：TSP)を製造する。過リン酸石灰、重過リン酸石灰は肥料として使用される。また、化成肥料であるリン安は、湿式法により製造したリン酸をアンモニアと中和して製造する。リン安にはリン酸一アンモ(monoammonium phosphate：MAP, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) とリン酸二アンモン(diammonium phosphate：DAM, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)がある。

リン鉱石は肥料のほかに、工業用乾式リン酸の原料になる。乾式リン酸は、リン

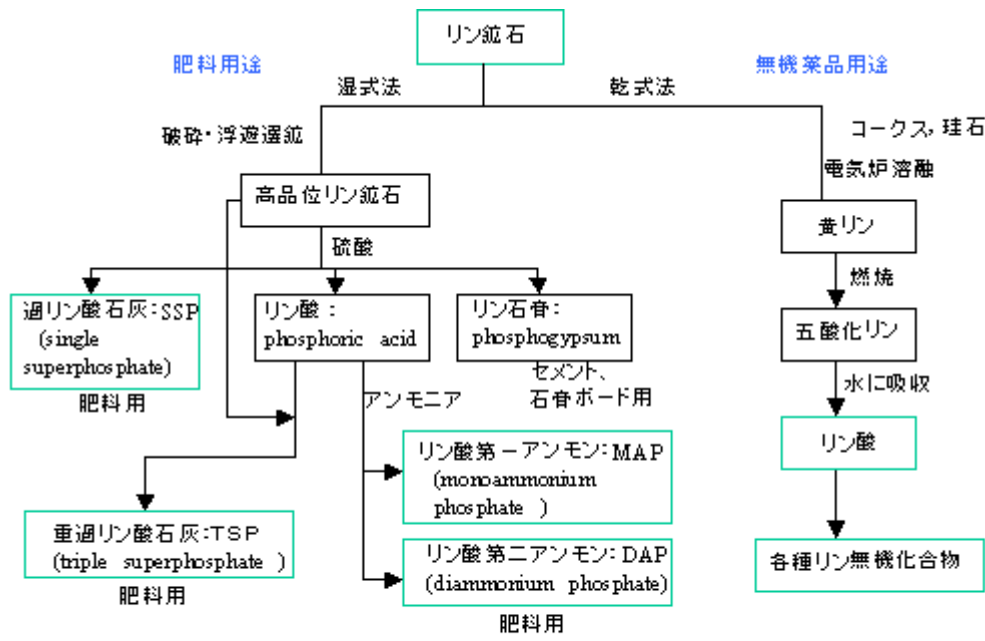


図-1 リン鉱石の精製と誘導品の製造経路

鉱石にコークスと珪石を混合し、電気炉に装入し熔融する。発生したリン蒸気を冷却器に入れ、水中にリンを凝縮させて黄リンを造る。つぎに空気とともに燃焼させて五酸化リン(P₂O₅)にしてから水に吸収させて製造する。乾式法は湿式法と比較し、リン酸の純度は高く、無機薬品の原料として使用される。^[2]

6. リン鉱石の最終用途

リンは生体内ではDNAやRNAのポリリン酸エステル鎖として存在するほか、ATPなど重要な働きを担う化合物中に存在している。そのため、あらゆる生物にとっての必須元素である。

リン鉱石の用途としては、化学肥料の原料として使われるものが最も多い(約77%^[2])。リン鉱石から製造されるリン酸肥料の種類としては過リン酸石灰(SSP)、重過リン酸石灰(TSP)、溶成リン肥、焼成リン肥、リン安(リン酸一アンモン: MAP、リン酸二アンモン: DAP)、リン硝安などがある。

リン鉱石から乾式法及び湿式法により製造されたリン酸の関連化合物には多くの用途があり、農薬や殺虫剤としての利用も多い。

リン酸水素カルシウム: Ca(H₂PO₄)₂は研磨剤として歯磨きなどに含まれ、フッ素を含む歯磨きには二リン酸カルシウムなど、口腔衛生に関係する製品にもリン酸化合物が数多く利用されている。そのほか、コーンフレークや飼料にリン酸化合物が含まれるほか、ハムやチーズにも使用される。燃料の不凍液、繊維製品の難燃加工、製紙工業における消泡剤など、さまざまな種類のリン酸化合物が利用されている。

リン酸二水素アンモニウム: (NH₄)H₂PO₄、リン酸カリウム: K₃PO₄は、調味料やふ

くらし粉などの食品添加剤として、ひろく利用されている。リン酸ナトリウムは洗剤や、水に溶解した金属イオンを取り除く硬水軟化剤に使われる。また、ガラスの製造では、各種のリン酸塩が原料として使用される。リン酸塩は、湖沼の富栄養化をもたらす汚染物質として、問題視されている。リン酸塩は、リン酸肥料や家庭用洗剤に使用されるため、農業排水や生活排水とともに排出される。リン酸塩は植物の生育をうながす栄養素であるため、排水が流入する湖沼では、藻類や植物性プランクトンが多量に発生し、水中の酸素を過度に消費して魚介類を窒息死させる。琵琶湖や霞ヶ浦の富栄養化がすすみ、滋賀県ではリン酸塩を含む洗剤の使用が、条例によって規制されている。表-3 にリン鉱石の用途を示す。

表-3 リン鉱石の用途

原料	中間原料	中間製品	最終用途
リン鉱石		過リン酸石灰	肥料
		リン酸石膏	セメント、石膏ボード
	リン酸	重過リン酸石灰	肥料
		リン酸第一アンモン	肥料、繊維加工、栄養剤、食品添加物、歯磨き
		リン酸第二アンモン	肥料
	黄リン		赤リン、硫化リン、塩化リン、リン酸
		五酸化リン	医薬、農薬、脱水剤、油脂、メッキ
		三塩化リン	殺虫剤、除草剤、可塑剤、五塩化リン
		五塩化リン	医薬(ビタミン B1)
	赤リン		マッチ、塩化リン、青銅(脱酸、リン青銅)、 医薬、農薬
	リン酸	リン酸カリウム	清缶剤、食品添加、発酵助剤、
		リン酸カルシウム	食品(ベーキングパウダー)、飼料、窯業、歯磨き
		トリポリリン酸ソーダ	家庭用合成洗剤、清缶剤(ボイラー)、食品、医薬、 皮なめし、製紙用、写真

7. 参考資料

- [1] 財務省貿易統計 関税率表解説
- [2] 吉田國夫：鉱産物の知識と取引，財団法人通商産業調査会
- [3] Newton 別冊：完全図解 周期表，株式会社ニュートンプレス
- [4] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2008
- [5] 財務省：貿易統計，2005