

リンリファイナリー技術

大竹 久夫

リンの流れを閉鎖循環系にする

リンは、陸から海へと運ばれる。太古の昔から、地球全体で毎年約0.1億トンのリンが、陸から海へと運ばれていたらしい。陸から海に運ばれたリンは、地殻変動で海底が隆起するとき陸地に戻され、地球規模でのリンの自然循環が成り立っていた。人間の活動は今、地球のリン循環に大きな影響を与えている。人間は、地下からリンを掘り出し、一度使っただけでせっせとリンを海へ捨て続けている。産業革命以降、陸から海へ運ばれるリンの量はほぼ倍増し、年間約0.2億トンにまで達していると言われている¹⁾。

リンは、分散消費型の資源であり、ひとたび土壌や水の中にひろがると、再び集めるために膨大なエネルギーとコストがかかる。このことは、煮ても焼いてもなくなるリンが、なぜ資源として枯渇するのかを理解するうえで重要である。たとえば、日本の年間リン消費量の約10%に当たる7万トンのリンを、土壌または水の中から集めることを考えてみよう。比較的リンを多く含む農地でも、表土（表面から深さ30 cmまでの土壌）に含まれるリン量は、4トン/ha程度にしかない。農地の表土から年間7万トンのリンを得ようとすれば、約1.8万haもの面積の農地が必要となる。大阪市の面積が約2.2万haであるから、年間わずか7万トンのリンを得るために、毎年大阪市の約80%に相当する面積の農地から表土を集めなければならない。もちろん、これだけ大量の土壌を集めてリンを抽出するには、膨大なエネルギーと薬品が必要となる。

一方、霞ヶ浦や諏訪湖などの富栄養化した湖水には、比較的多くのリンが含まれている。しかし、湖水のリン濃度を多めに0.1 ppmと仮定したとしても、年間7万トンのリンを得るためには、毎年約7千億トン（琵琶湖の水量の約25倍）もの湖水を処理しなければならない。リンの回収のためだけに、これほど多くの湖水を処理することなどありえようか。

リン資源の消費とは、自然が1億数千万年もの長い年月をかけてリン鉱石にまで濃縮したリンを、人間が土壌や水の中に分散させ、海へと捨てる行為のことである。ひとたび分散したリンを再びリン鉱石にまで濃縮するに

は、膨大なエネルギーとコストがかかる。

現在採掘が行われているリン鉱床の多くは、数千万年以上も前に海底に形成され、その後の地殻変動により陸上に戻されたものである。したがって、海底にはまだ未発見のリン鉱床が残されていても不思議ではない。最近、海底資源の探査および掘削技術は、急速に進歩したと言われている。海底からのリン鉱石採掘が、リン鉱石の価格高騰により経済的にも採算が取れるようになれば、石油のようにリン鉱石も海底から採掘される日が来るかもしれない。しかし今、世界の人口が70億に達する中で、飢餓に苦しむ人の数も10億に近いと言われている。海底のリン鉱床を採掘する時代が来たとしても、その経済性がリン鉱石の価格高騰を前提にしなければならないとすれば、それは飢餓に苦しむ人々を救う福音にはならない。

リン資源の持続的利用を可能にするためには、人間活動にともなうリンの流れを閉鎖循環系に変えなければならない。リンの流れを閉鎖循環系に変えるためには、食品廃棄物、下水汚泥やバイオマス焼却灰など、多様なリン含有未利用資源からリンを回収し再利用する技術（リンリファイナリー技術）を開発しなければならない（図1）。後述するように、わが国には海外から食飼料や鉄鋼原料などに随伴して、大量のリンが持ち込まれている。もし、リンリファイナリー技術を確立できれば、わが国は国内に再生可能なリン資源を確保することになり、海外でリンの需給が逼迫しても、その影響を受けにくくなるだろう。

リンの経済学

リンの資源問題とは、「如何にすれば、品質の良いリン資源を大量かつ安価に入手できるか」という問題である。今のところ、リンの市場価格は、レアメタルでいえばマンガン程度であり、工業原料としてはそれほど高いものではない。しかし、世界のリン需要の約85%は肥料用途であり、現在のリン鉱石の市場価格でも、肥料用原料としては十分に高くなっていることに注意しなければならない。

リン鉱石の価格が上れば、肥料価格に跳ね返る。しかし、農家が肥料の購入に使えるお金には限界があり、高

著者紹介 大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻（教授） E-mail: hohtake@bio.eng.osaka-u.ac.jp

創立90周年記念特別企画 特集

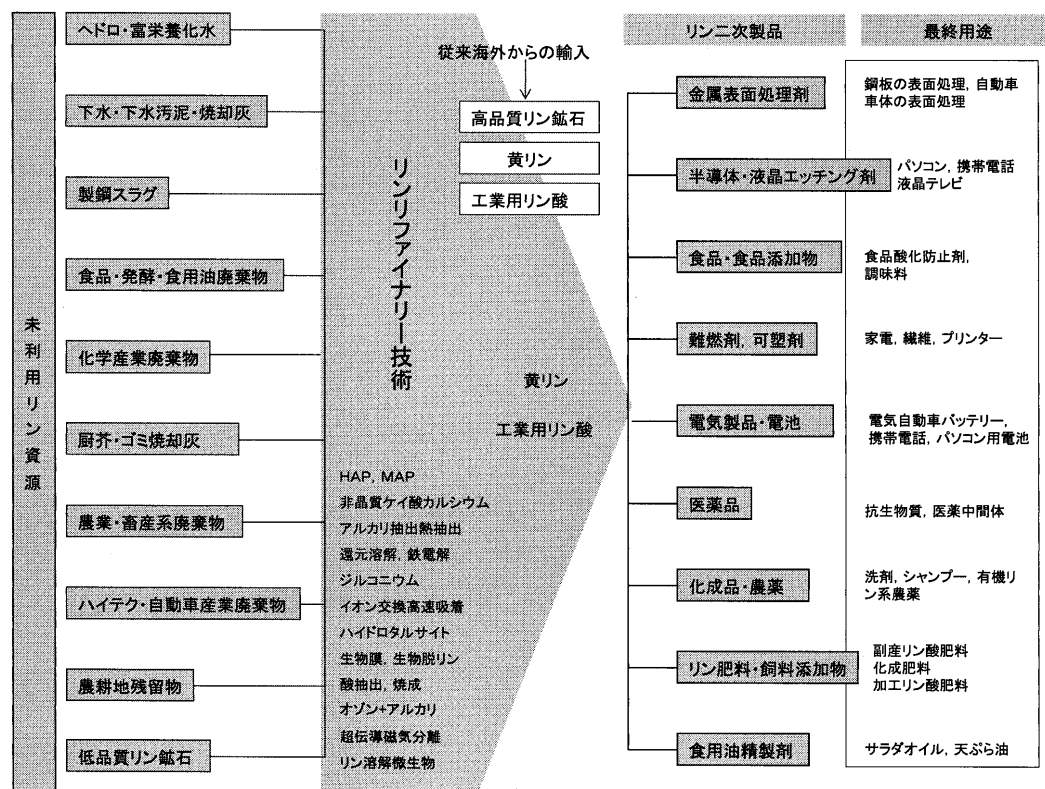


図1. リンリファイナリー技術

すぎる肥料は製造しても売れない。とくに経済力のない国では、肥料価格の高騰は農業を危機に陥れ、食糧危機を招きかねない。リン資源の枯渇は、世界の食糧問題とつながっており、リンの経済学は、高級自動車やハイテク家電などの製造に必要なレアメタルのそれとは根本的に異なっている。

リン資源ピラミッドという概念を図2に示す²⁾。リン資源ピラミッドの頂点には、品質がもっとも良く採掘コストがもっとも安いリン鉱石が位置している。品質のもっとも良いリン鉱石とは、リンの含有率がもっとも高く、カドミウム、ヒ素や天然放射性物質などの有害な不純物を含まないリン鉱石のことである。

リン鉱石は、市場の要請により資源ピラミッドの頂点から採掘されるから、採掘が進めば品質は低下するが、逆に採掘コストは上昇する。リン鉱石の品質が低下すると、リン製品を製造する時に不純物を取り除くために余計な経費がかかり、リン製品の販売価格はさらに上昇する。

現在の技術レベルで採算が取れるリン鉱石の埋蔵量(経済埋蔵量と呼ぶ)は、もともと世界で約250億トンあったと言われている。しかし、この100年間でその約30%に当たる70億トン(最近25年では約33億トン)が掘り出され、残りは約180億トンと推定されている。

経済埋蔵量の範囲内でも、採掘レベルは年々リン資源ピラミッドの下方向に移行しており、リン鉱石の平均リン含有率を見ると、1970年代には約15%あったものが、1996年には約13%にまで低下している。

一方、現在の技術では採算が取れないリン鉱石の埋蔵量(潜在埋蔵量と呼ぶ)は、世界で約540億トンあると言われている。潜在埋蔵量に含まれるリン鉱石の中には、カドミウムなどの有害重金属や天然放射性物質を多く含むため、掘り出しても日本国内に持ち込めないものも多く含まれている。潜在埋蔵量から経済埋蔵量への移行は、技術革新による採掘コストの大幅削減か、リン鉱石価格の高騰に期待するしかない。

経済埋蔵量と潜在埋蔵量の境界レベルは、世界のリン需給に依存して上下に変動する。市場原理にしたがえば、リン資源の回収再利用が可能になるには、回収コストと品質が経済埋蔵量と潜在埋蔵量の境界レベルより上になければならない。しかし、品質はともかく回収コストをリン鉱石の供給コスト以下に抑えることは、まだ容易なことではない。

一方、わが国などの先進国では、湖沼や内湾など閉鎖性水域の富栄養化防止のために、下水をはじめ工場や事業所排水等からのリン除去が義務づけられており、すで

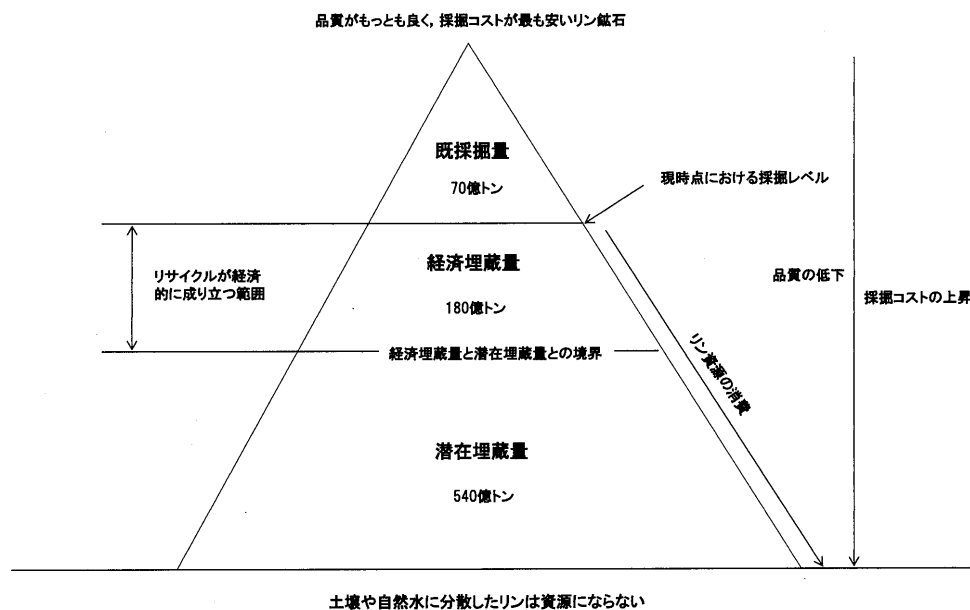


図2. リン資源ピラミッド

にかなりのコストが支払われている。下排水などからのリン除去技術はほぼ確立されているが、再利用には回収リンの品質が重要となるため、これまでの技術がそのまま使えるわけではない。

リン資源の回収再利用の実用化に当たっては、天然リン鉱石の市場価格との比較よりも、現行のリン除去コストとの比較の方が、より実地的な意味をもつ。リン資源を回収再利用する技術が、現行のリン除去コストを低減するのであれば、リン資源の回収再利用はリン鉱石の市場価格によらずに、ビジネスとして成り立つ。リン資源の回収再利用には、下排水からのリン除去にかけられているコストの範囲内で、再利用にかなう品質のリンを確保するという、難しいハードルをクリアすることが求められる。

リン資源の回収再利用の全体像

リン資源の回収再利用は、どの程度の規模で可能だろうか。東北大学の松八重らによれば、1年間にわが国に持ち込まれるリンの量は、食飼料として入ってくるものの約17万トン、鉄鉱石や石炭に含まれて持ち込まれるものの約15万トン、化学工業などの工業分野へ持ち込まれるものの約26万トン、および肥料として持ち込まれるものの約14万トンの合計約72万トンある³⁾。

この内、食飼料、鉄鉱石や石炭に含まれ入ってくる年間約32万トンのリンは、日本が海外からの食飼料の輸入をやめない限り、また製鉄という国の基幹産業を放棄

しない限り、今後も国内に持ち込まれ続ける。したがって、わが国が現行レベルのリン消費を維持するためには、残りの年間約40万トンのリンを、リン鉱石またはリン製品として輸入する必要がある。

一方、国内でリサイクルの対象となりうるリンの量は、食品廃棄物などの年間約5万トン、下水などに排出される約5万トン、製鋼スラグとして製鋼プロセスから出てくる約10万トンのリンだけでも、合計年間約20万トンになる。これらのリンの多くは、もともと海外から食飼料や鉄鉱石などとして随伴的に国内に持ち込まれたものである。もし、これらのリンが再利用可能になれば、海外からリン鉱石またはリン製品として国内に持ち込む必要のあるリン量を半減させることができる。

現在、肥料として農地に散布されているリン量は年間約40万トンあるが、農作物を収穫することで農地から回収されるリンの量は、約10%の4万トンに過ぎない。この値は、食飼料の輸入に伴って海外から持ち込まれるリン量の約4分の1に過ぎない。国内では、農作物として回収されるリン量の約10倍のリンが、肥料として消費されている。わが国の農地には酸性の火山灰土壌が多く、リンが土壌に吸着されて不活性化しやすい。このためわが国では、農地の土壌改良の意味もあって、これまでリン肥料は多めに投入されてきた。農林水産省では、昨今のリン肥料価格の高騰に対処するため、リン肥料のより効率的な使い方を指導することにより、農地へのリン肥料の投入量を今後20%削減する政策を発表している。

創立90周年記念特別企画 特集

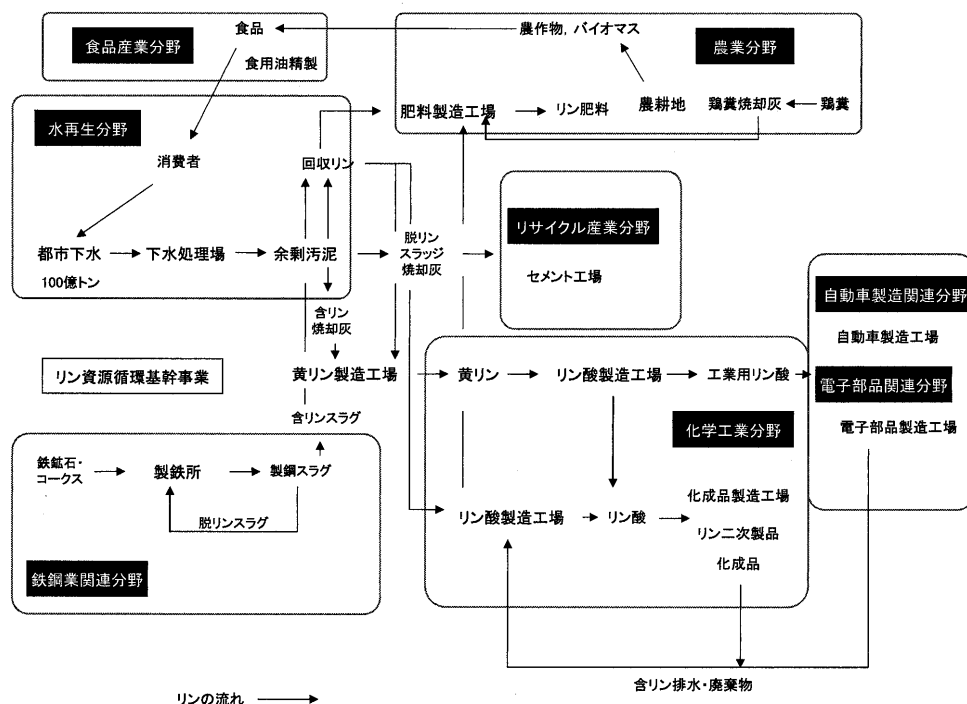


図3. リン資源リサイクルの全体像

もし、リン肥料の年間使用量を約20%削減することができれば、肥料として農地に投入されるリン量は、年間約32万トンで済むことになる。この場合、わが国がリン鉱石またはリン製品として輸入する必要のあるリン量も、約8万トン節約されて32万トンになる。農地に散布されたリンを回収して再利用することはコスト的に難しいが、工業用途に使われたリンや、製鋼スラグ、食品廃棄物および下水からのリンの回収とリサイクルが可能になれば、リン鉱石またはリン製品として直接輸入されるリン量に対して、最大約63%（20万トン/32万トン）ものリンが国内で再生できる可能性がある。

わが国において考えられるリン資源リサイクルの全体スキームを図3に示す⁴⁾。わが国にある1500を越える下水処理場では、毎年100億トンを越える都市下水を処理している。下水から除去されたリンは、活性汚泥微生物を主体とする余剰汚泥の中に集められて水処理工程から取り出される。もし、余剰汚泥から効率的にリンを取り出すことができれば、回収したリンを肥料製造工場へ送るか、工業用リン酸の原料としてリン酸製造工場へ送ることができる。肥料製造工場で生産されたリン肥料は、農地にまかれ農作物の生産に利用される。やがて、農作物の一部は食品となり人間に消費されて、再び都市下水となってリサイクルの流れに入ってくる。

一方、余剰汚泥の焼却灰は、適度にリンとケイ酸を含

んでいて、黄リン製造のためのよい原料になる。黄リンから製造されたリン酸は、自動車産業、電子部品産業や化学産業などにおいて、工業用原料として利用される。これらの工業プロセスから出る含リン廃棄物もまた、黄リン製造の原料として再利用できるはずである。しかし残念なことに、わが国には黄リン製造プラントが、一つも存在していない。米国、ロシア、中国やEUは、自国または域内に黄リン工場をもつが、わが国は黄リンの全量を中国やベトナムなどから輸入している。世界の黄リン市場は、レアメタル市場と同様に、短期に需給が逼迫しやすい。これを避けるためには、国内に黄リン製造工場を建設し安定供給をはかることを、真剣に考える必要があろう。

リンがセメント原料に多く含まれると、セメントが固まりにくくなり、コンクリート建造物の強度に問題が生じる。したがって、下水汚泥やその焼却灰は、リンを取り除いてから、セメント工場へ送って利用の方が安全である。また、製鉄所で副産物として生産される製鋼スラグには、リンが重量比約2-3%まで濃縮されている。製鋼スラグを細かく砕き、リンを多く含む部分を分離回収することができれば、リン肥料の原料として再利用できる。リンを含まない部分は、製鉄原料として再び製鋼工程へ戻すことが可能である³⁾。その他、化学、食品、発酵、食用油製造などの各産業分野からも、リンを含ん

廃棄物が出ている。これらの多様なリン含有廃棄物からリンを抽出し再利用する技術の開発が待たれる。

リンの再資源化技術

すでに述べたように、わが国にはさまざまな未利用リン資源が存在する。発生量から見ると、製鉄所から出る製鋼スラグがもっとも多く、下水汚泥とその焼却灰が次いで多い。農畜産系廃棄物も多く発生するが、家畜糞尿の多くは堆肥や液肥として、すでに多くが再利用されている。生ゴミなどの食品系廃棄物や化学産業などからの含リン廃棄物も比較的多く発生するが、これらは製鋼スラグや下水汚泥のように、一カ所に纏まって出てくるものではなく、スケールメリットが出しにくい。現在、リンリファイナー技術の開発は、比較的に取組みやすく費用対効果も大きい下水汚泥とその焼却灰を中心に進められているが、技術的には他の未利用資源への適用も可能と思われる。

下水汚泥からリンを取り出す技術には、アルカリ、酸やオゾンなどによる溶解法や、70°C程度の温度に加熱する熱抽出法などがある。現在のところ、もっともコストがかからない方法は、下水汚泥の嫌気性消化（メタン発酵）後の脱離液に、非晶質ケイ酸カルシウム水和物（A-CSH）を投入し、回収物をそのまま副産リン酸肥料として利用することであろう。

本技術は、非晶質のケイ酸カルシウム水和物をリン吸着材として使用する点で、従来のトバモライトなどの結晶性ケイ酸カルシウム水和物を種晶とする晶析法とは異なっており、結晶を成長させるための反応装置と操作が不要である。また、A-CSHは脱水性も良いことから、吸着したリンを脱着せず、そのまま乾燥して副産リン酸質肥料とすることができる。リンを吸着したA-CSHは沈降性に優れ、回収に化学凝集剤を添加する必要がなく、大がかりな分離装置も必要としない。現在、筆者らの研究室と小野田化学工業、太平洋セメントおよび三國製薬工業が共同して、下水処理場での実証試験を実施している。

下水汚泥の焼却灰には、乾燥重量当たりにリン鉱石に匹敵する量のリンが含まれている。焼却灰中のリンは、アルカリまたは酸で処理することにより、水中に溶かし出すことができる。溶解したリンは、残渣物と分離した後に、水酸化カルシウムにより凝集沈殿させて回収される。下水汚泥の焼却灰を1200°C程度の高温で熔融または焼成し、直接肥料化することも可能である。その他、小規模施設からの排水の場合には、ジルコニウムメゾ構造体、ハイドロタルサイトやイオン交換樹脂などを用いてリンを吸着させた後に、NaClなどで脱着して回収す

る技術も開発されている。

回収したリンは、黄リンまたは工業用リン酸にまで精製する必要がある。黄リンは、乾式リン酸、三塩化リン、オキシ塩化リン、次亜リン酸、無水リン酸やリン銅などのリン一次製品の原料になる。これらのリン一次製品から、食品添加物、LCDパネルや半導体のエッチング剤、金属表面処理剤、リチウムイオン電池、食用油精製剤など多様なリン二次製品が作られる。そして、これらのリン二次製品は、パソコン、液晶テレビ、ルームエアコン、携帯電話、繊維、食糧油、旨味調味料やハム・ソーセージなどの最終製品に用いられる。

前述のように、リンの再資源化においては、再資源化のコスト、回収したリンの品質に加えて、再資源化リンの市場の確保が重要である。たとえ未利用資源から効率良くリンを回収できても、回収リンの品質が再利用に適さなければ、引き取り手がないまま廃棄物になりかねない。また、回収コストが現行のリン除去コストを上回る場合には、リン回収そのものがビジネスとして成り立たない。今のところ、いずれの技術も回収リンの品質およびコストが、まだ市場のニーズに十分適合しておらず、広く普及するには至っていない。今後、回収リンの品質の向上、回収コストの低減および再利用のための市場の確保などについて、産官学で連携して取り組んで行く必要がある。

おわりに

地球規模でのリン資源の確保と管理は、持続可能な循環型社会の実現に関わる大問題であり、すでに問題解決のための国際的な取組みも始まっている。しかし、わが国はこの国際的枠組みづくりに政府レベルで対応できていないばかりか、リン資源を長期的かつ安定的に確保するための戦略も持ちえていない。今後わが国が、迫り来るリン資源枯渇の危機に立ち向かうためには、地球規模でのリン資源管理に関する国際的枠組み作りへの対応もさることながら、わが国にとって将来起こりうる最悪のシナリオを想定し、国が今何をなすべきかを具体的に明らかにしておく必要がある。

文 献

- 1) 大竹久夫ら：リン資源枯渇危機とはなにか、大阪大学出版会 (2011)。
- 2) 大竹久夫：環境バイオテクノロジー学会誌, **10**, 71 (2010)。
- 3) 松八重一代ら：社会技術研究論文集, **5**, 106 (2008)。
- 4) 大竹久夫：化学, **66**(3), 19 (2011)。