

リン酸プロセスを利用した廃酸類リサイクルサービス (WARM®) について

下関三井化学株式会社 プロジェクト室 室長 佐藤英俊

1) はじめに

当社は2000年10月に三井化学株式会社から分社化したが、その同じ時期に循環型社会形成推進基本法が制定された。この基本法をきっかけにそれまでの経済優先の大量生産、大量消費及び大量廃棄の産業構造から環境負荷の低減のための循環型産業構造へシフトする機運が高まり、環境への企業貢献が叫ばれるようになっていった。そのような背景から、当社に顧客から使用後の廃酸、例えばリン酸、硫酸およびフッ酸あるいは、それぞれ中和処理し減容化された無機酸塩汚泥を処理あるいは利用できないかとの相談が増加していた。

この機会に対して、当社は保有するリン酸プラントと長年にわたり蓄積してきた無機系分離精製技術を活用することにより、ある制約を設ければ顧客からの廃酸類を当社の工業用製品に転化できる可能性を見出した。このようにして、2001年よりリン酸製造プロセスを利用した廃酸類のリサイクルサービスを開始する事になり、当社はこのリサイクルサービスを WARM® (Wasted Acids Recycle and Mud recycle) と命名している。

従来の廃酸処理：危険性・腐食性などのため取扱困難

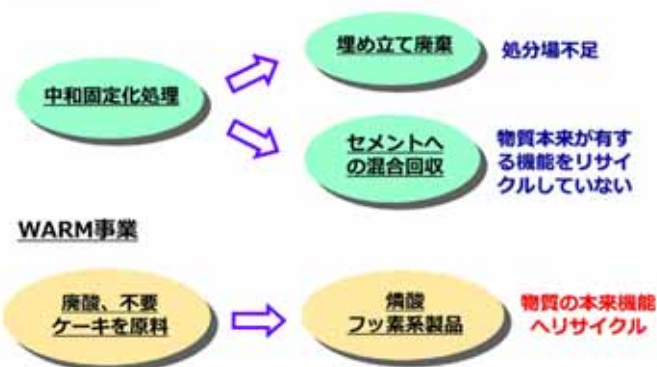


図1 当社リサイクル方法の特徴

廃酸類はその有害性、例えば危険性や腐食性などのため、一般処理業者では取扱及び処理が極めて困難である。従来の処理としては中和固定化処理後、埋め立て処分もしくはセメントへの混合回収する方法であったが、これらの方法では物質本来が有する機能をリサイクルしていくという循環型社会形成に対して十分であるとは言えない。加えてセメントへの混合回収はその品質維持のため混合比率に限りがある。当社が実施するリン酸製造プロセスを利用する方法は、廃酸類をリン酸およびフッ酸系製品の原料とすることで、物質の本来機能へリサイクル、つまり真のリサイクルを達成するという特徴がある。

2) 当社の廃酸類のリサイクル方法

廃酸類のリサイクル方法における中心的役割を果たすリン酸製造工場は①リン鉱石を硫酸で分解する分解工程、②粗燐酸液と石膏を固液分離する分離工程、③粗リン酸液中の不純物を除去する精製工程、及び④石膏系、リン酸塩系、フッ素系製品を生産する製品工程の4

工程で構成されている。このうち①及び②部分のプロセスが一般的に湿式法と呼ばれるものである。

そしてこのリン酸工場の各工程から排出されるリン酸系、硫酸系、フッ酸系の排水は、当社排水処理設備に導かれる。ここで、カルシウム塩（石膏、リン酸カルシウム、フッ化カルシウム等）を固形分としたスラリーはリン工場の分解工程に原料としてリサイ

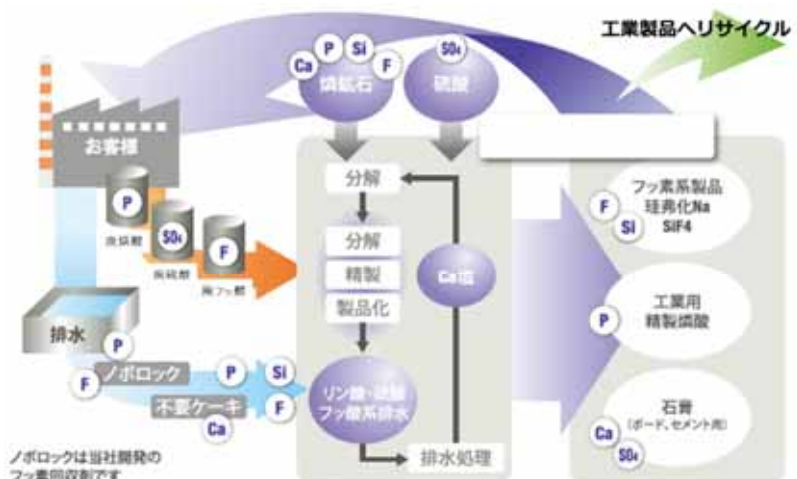


図2 廃酸類再資源化フロー

クルされている。すなわち、リン酸分、硫酸分およびフッ酸分については、排水処理設備と連動したリン酸工場により、クローズドシステムを構築している。

当社リサイクル方法はこのクローズドシステムに顧客からの廃酸類を投入することにより、廃酸類中のリン酸分、硫酸分、フッ酸分等を分解あるいは分離精製し、当社の工業用製品の原料として利用する事に特徴がある。尚、ここで記載されている不要ケーキとは泥状のカルシウム塩類で、顧客排水処理設備等でカルシウム塩に固定化されたものを指し、当社排水処理設備スラリー成分と同等と判断される無機塩類であれば回収可能と判断している。

3) 技術的課題とその取組み

廃酸類をリサイクルするにあたり、工場からの要求事項と顧客の事情とが両立する必要がある。工場からの要求事項としては、①回収物に起因する各工程の安定運転②最終製品の品質維持③有用成分の歩留まり維持が重要なポイントとなる。一方顧客から見れば不要物であるが故にその組成に一定の変動があり、プラントレベルで安定的にリサイクルと製品生産を両立することは非常に困難なものであった。そこで当社は双方の要求を両立させるために、顧客から受け取る廃酸類が変動も含めて回収することができるかどうかの事前評価を実施している。

事前評価は、当社プラントへの廃酸類回収に関する採用前の適性評価であり、最終的には採用合否判定、回収量及び受入暫定規格を決定するまでの流れを明文化している。まず顧客から、希望回収量と廃酸類に含まれている成分の情報を収集する。特に成分について、当社で分析を実施する前に、顧客からの成分情報において、燐鉱石に無い成分、あるいはわずかにしか含有しないような成分が多量存在する場合はこの時点で回収不可と判定する。

次に廃酸類をリサイクルした場合のプラント操作性、及び製品品質及び収率への影響度を事前把握するための小試験評価を行う。顧客より取り寄

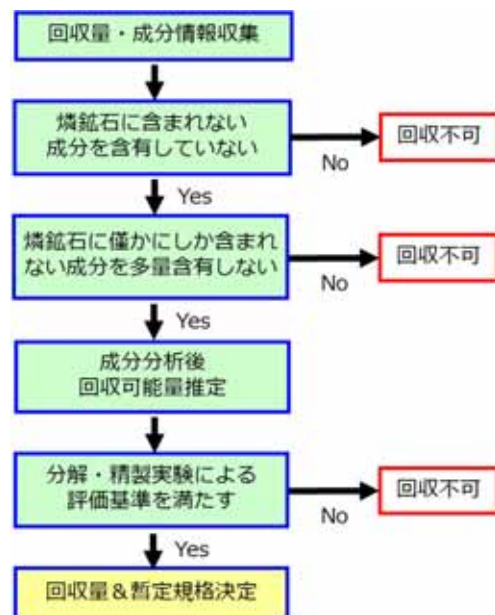


図3 事前評価フロー

せたサンプルを当社内で分析し、事前の情報として得られた顧客からの希望回収量から、想定される各工程への操業および品質への影響度をシミュレーションする。また不要ケーキの場合は、実機を想定した小試験設備を用いて、分解実験を行なう。これらの分析及び実験結果を基に、推定された回収速度で、不要物の分解性、不純物の各工程への移行率、各工程への負荷程度および各製品品質への影響を調査し、最終的に回収可能かどうか、および回収量（速度）を決定する。さらに顧客からは数 Lot サンプルを頂き、その振れ幅を見ることで、暫定規格を決定する。当然ながら、これらの評価結果の後、回収不可の場合や顧客の要望する回収量（速度）に至らないことがある。ちなみにこれらの評価基準はこれまでのプラント操業実績に基づき設定している。

4) カルシウム／リン含有化合物粒子を用いたフッ素回収

フッ酸は、半導体、液晶、ガラス加工工業のエッチング工程で大量に使用されており、これらの工場から排出される排水に含まれている。またリン酸肥料の製造工程においてもフッ酸類が排出されている。発生する廃フッ酸の処理について、カルシウム源と反応させフッ化カルシウムとして析出させた後、凝集沈殿させたものを濾過し、ケーキとして減容化処理するのが一般的である。その他の処理方法として、Na 塩や Al 塩での処理、膜分離等で回収する方法や、高純度フッ酸廃液の場合はそのまま他工業へ利用されている^{*1}。

カルシウム化合物添加による凝集沈殿法では、フッ化カルシウムの溶解度が 18℃において 15mg/L 程度であるため、原理的にフッ素濃度 8 mg/L 程度までの除去が限度である。実際のプラントスケールの処理においては、排水に炭酸イオン、シリカ、硫酸イオン等のイオンが共存することが多いため、さらに除去効率が低下し、せいぜい 15mg/L 程度への処理が限度となっているのが実状である。従って、カルシウム化合物添加による凝集沈殿法は、さらにある程度の希釈的要素や追加の工程が必要となっている。

そこで当社では簡便なフッ素の除去方法でありながら、かつ排水中のフッ素の濃度を希釈することなく、直接環境基準である 0.8mg/L 以下を達成する方法として、廃フッ酸から一次処理水後に、「リン酸類や磷酸化合物」と「カルシウム／リン含有化合物粒子」の添加によりフッ素アパタイトを形成させフッ素を固定化させているフッ素アパタイト晶析反応を利用した技術を開発した（回収剤名：ノボロック™）。

本技術において使用ノボロック剤は A 剤と B 剤から構成され、排水中にリン酸類液体薬剤であるノボロック B 剤を予め添加し、固体フッ素除去剤であるノボロック A 剤を通過させることにより、ノボロック A 剤の周りに難溶性物質であるフッ素アパタイトを固定化させるものである。これにより環境基準である 0.8mg/L を達成することが可能である。この技術の特徴は、①pH の上げ下げ操作が不要である事、②ノボロックとフッ素が難溶性物質として A 剤まわりに成長するのみで再生操作が不要である事、③既存凝集処理設備の後工程に設置できる事、④リンも同時に除去できる事、⑤成長した難溶性物質はフッ素アパタイトであり、磷酸製造プロセスに投入する事により再資源化できる事である。

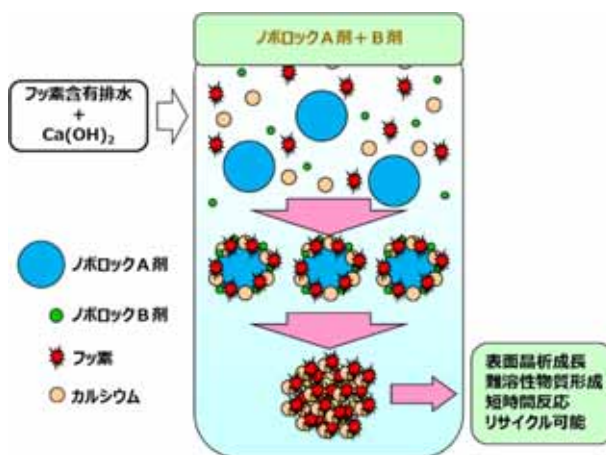


図4 フッ素化合物含有液体高度処理方法

5) 今後の廃酸類リサイクルサービスについて

産業廃棄物処理の流れとして、①直接再利用、②中間処理、③直接最終処分となっている。さらに中間処理により、減量化処理が行われ、その残渣は再生利用、あるいは最終処分となる。当社の廃酸類リサイクルサービスは中間処理に該当し、減量化処理及びその残渣を再生利用しているシステムである。受領した廃棄物によっては、そのまま利用しているところから直接再利用とも言える。



図5 産業廃棄物の流れ^{*2}

令和元年度日本国内の産業廃棄物排出量は 3.8 億トン/年、その内、污泥は 1.67 億トン/年（うち無機污泥は推定 1.6 百万トン/年）、廃酸は 2.78 百万トン/年である。さらにそれぞれの中間処理量は污泥で 1.66 億トン/年、廃酸は 2.76 百万トン/年である^{*2}。

当社廃酸類リサイクルサービスは、2001 年にフッ酸系回収からスタートし、2005 年度には 16 社の顧客から年間約 1.1 万トンの廃酸類の中間処理を実施した。中間処理量としては極めて少ない量ではあるが、環境への配慮や貢献に社会的注目が集まる中、当社が行なう廃酸類リサイクルサービスは磷系プラントを利用した循環型社会形成への新しい可能性を社会に提案できたと自負している。しかしその後、価格面での折合いが付かず、処理量が減少方向となった。現在はこの廃酸リサイクルサービスを単独事業にとらえず、品質の良い廃酸類を安価原料と考え、製造コスト削減という面を考慮し、回収サービスを継続している。

廃酸類リサイクルサービスがスタートしてから 20 年経った今、リサイクルに対する考えは色々発展してきている。環境への企業貢献について、当時はまだイメージ程度であり、企業活動においてドライビングフォースとまではなり得なかったが、2015 年に SDGs が国連で採択され、企業は SDGs を踏まえた経営戦略を推進する事になった。その目標の一つである目標 12「つくる責任 つかう責任」を達成させる手段として、廃棄物を削減し、天然資源の持続可能な管理及び効率的な利用を達成するリサイクルは重要な役割を示し、積極的にリサイクルを推進する事が企業価値を高める手段となりうる。

一方、資源の枯渇に関して、特にリンに関して言及すると、2011 年に USGS が世界の経済鉱量を変更し、可採年数が大幅に増加したため、リン鉱石枯渇問題が先送りになってしまった。その一方で 2008 年のリンショックに代表されるように地政学上のリスクが表面化している。これはフッ酸等他の資源にも当てはまる。このリスクを回避するために、国内で廃棄されている資源を如何にリサイクルするか、国内にて工業原料を供給する側と使用するメーカー側が技術的及び経済的に協力する必要があると考えている。

6) 引用文献

*1 百田 邦堯; フッ素技術 ～固定化・リサイクル・規制～

*2 環境省 令和 2 年度事業産業廃棄物排出・処理状況調査報告書令和元年度速報値 42 及び 75 ページのデータを引用。図 5 は 75 ページ図を加工して作成。