

下水汚泥焼却灰からのリン酸製造技術の動向とチャレンジ

一般社団法人リン循環産業振興機構 用山徳美

1) はじめに リン酸の用途とサプライチェーン

リン酸は、農業はもちろん食品、自動車、電子部品や医療品など広範な製造業分野で使用されている。

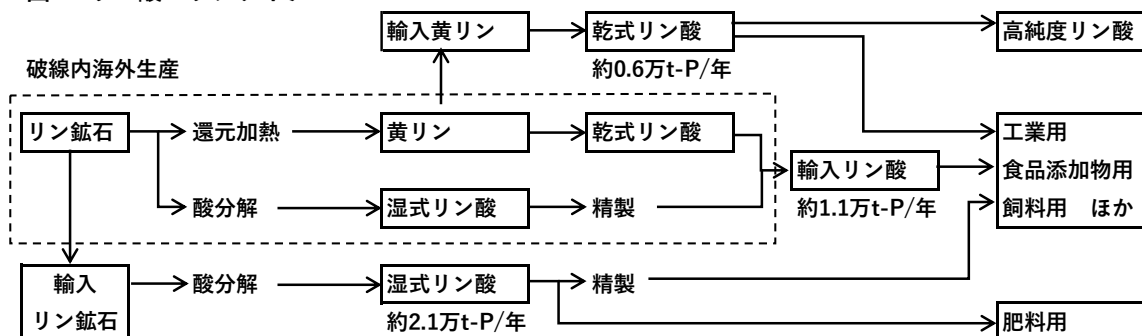
工業的なリン酸の製造法は、鉱物資源のリン鉱石を原料に、乾式法と湿式法に大別され、乾式法はリン鉱石を還元雰囲気中で加熱し、揮発する黄リンからリン酸を製造する方法で不純物が少ないので工業用になり、乾式リン酸と呼ばれる。但し、電力を多量に消費するので国内では現在稼動しておらず全て海外生産に依存している。湿式法は塩酸、硝酸、硫酸等でリン鉱石を分解しリン酸を抽出する方法で、硫酸を使用するのが一般的で肥料用途のリン酸製造に世界中で用いられ、湿式リン酸と呼ばれている。湿式リン酸は乾式リン酸に比べ不純物が多くなるので、肥料用途で使用されるが、精製すれば工業用に使用できる。

わが国にはリン鉱石資源がないため原料のリン鉱石、および加工した製品の黄リン、リン酸を海外から輸入している。湿式リン酸は、国内では現在二社（東洋燐酸㈱、日本燐酸㈱）のみが海外からリン鉱石を輸入して製造している（リン換算の年間生産量約2.1万トン）。直接肥料用に使用されるものと、精製してリン酸塩原料、金属表面処理用や食品添加物用などに使用される。海外で同じように湿式リン酸を精製した工業用リン酸、もしくは黄リンから生産した乾式リン酸を合計、リン換算で年間約1.1万トン輸入している。また、国内でも、輸入した黄リンを原料に、工業用、食品添加物用などのリン酸が生産、供給されている。このように国内外にリン酸の生産拠点を持っているが、高品質、高純度の精製技術が必要な電子部品用のリン酸はすべて輸入した黄リンから国内で生産している。

わが国のリン酸のサプライチェーンは、原料を総て海外からの輸入に依存しているため、多くのリスクを抱えている。例えば、国内において輸入リン鉱石からリン酸を製造する場合、製品品質の要求度が極めて高い上に、わが国の厳しい環境規制により有害重金属や天然放射性物質などの含有率の少ないリン鉱石しか使用できないため、使用できるリン鉱石の輸入国が限定される。そのため、海外のリン鉱石への依存のリスクを回避しようと、国内の湿式法のリン酸工業は国内の二次リン資源活用に取り組んでいる。2項にてその現状と課題を述べる。

また、リン製品の輸入の面でも、リン酸の約99%が中国から、また黄リンも約95%をベトナムからと、特定の国への依存度が極めて高い。当機構ではリンの持続可能な需給体制（Pバリューチェーン）の構築の必要性からPイノベーションを提唱している。国内の未利用

図1 リン酸のサプライチェーン



リン資源からのリン酸製造が可能になれば、リン酸を黄リンの製造のための原料にも利用できるようになる。未利用リン資源からのリン酸製造の技術動向について3項で述べ、最後にこれからのチャレンジについて4項で提言する。

2) リン酸工業における二次リン資源活用の取り組み<下水汚泥焼却灰の再資源化>

国内の二次リン資源の再資源化、再利用の事業は、下関三井化学㈱が WARM サービスにて先駆的に実践している。これは、ユーザーから廃棄もしくは回収された不要リン酸、回収リン酸、リン含有汚泥を再資源化することで、循環型社会の形成へ寄与し、結果的に輸入リン鉱石の使用を減らすことにもつながる¹⁾。

これら製造産業分野からの副産物以外に、下水処理場や製鉄所で大量の未利用リン資源が出ている。下水処理場では下水から除去されたリンが汚泥に毎年約4.2万トンも濃縮されている。現状、汚泥は主に減容化を目的として下水処理場内で焼却処分され、その焼却灰はセメントに

利用されているが、リン資源としてほとんど利用されていない。表1に示すように下水汚泥焼却灰（以下焼却灰）のリン含有量はリン鉱石とそん色ないが、金属塩、重金属が多く肥料用途として敬遠されてきた。一方、下水処理場ではリンの回収技術も開発され、リン酸カルシウムを主成分とするリン回収物はリン鉱石の代替原料として期待される。しかし、まだコストが高く、リン鉱石との置き換えは経済的に難しく、リン酸製造原料としては実用化に至っていない。

日本燐酸㈱では、これまでリン資源として見放されていたこの焼却灰を使いこなそうとその再資源化に取り組み、事業化を実現した。フッ素アパタイト（ $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ）が主成分のリン鉱石と違い、焼却灰はリン酸アルミニウム、リン酸鉄、リン酸カルシウムの混合物であるため、リン酸製造においてもリン鉱石の代替として金属含有量が多いため焼却灰は単独で使用できない。そこで、焼却灰をリン鉱石と混合して使用し、リン酸製造の製品（ここでは肥料用リン酸と副産する石膏は石膏ボード用をターゲットとする）の品質を満足しながら、可能な範囲で焼却灰を使用することにした。実験室規模、工業規模の実証試験を経て、焼却灰使用の制約となる不純物（Pb、Si、Al、Fe、Mg）とその限界を明らかにし、焼却灰品質のガイドラインと使用可能量（リン鉱石との混合使用比率2.5%）を決定し、2012年から焼却灰の再資源化事業をコマーシャルベースで開始している²⁾。最近の実績では、2019年の焼却灰の使用量は約1,000t/年（有姿）とのことである（日本燐酸㈱談）。

以上、下水汚泥焼却灰のリン酸工業での利用状況を紹介したが、焼却灰の使用比率をさらに高め使用を増やしていくためには、リン酸製造施設では焼却灰使用の制約になっている

表1 焼却灰とリン鉱石の成分比較

	SSA		Pi rock	
	min	max	min	max
P_2O_5 [wt%]	21	35	32	38
CaO [wt%]	4	14	48	53
Al_2O_3 [wt%]	5	33	0.2	0.8
Fe_2O_3 [wt%]	2	30	0.2	0.7
MgO [wt%]	1	6	0.2	1
SiO_2 [wt%]	22	46	2	11
As [mg/kg]	2	44	2	20
Cd [mg/kg]	1	20	0.1	15
Hg [mg/kg]	0.01	2	0.01	1
Pb [mg/kg]	20	100	1	15

引用元: Hisao Phtake et.al. Phosphorus Recovery and Recycling. Springer Link.

T.Mochiyama. Chapter 7 Industrial-Scale Manufacturing of Phosphoric Acid Using Sewage Sludge Ash.

不純物に対して、リン酸中の金属の低減や重金属の不溶化処理を、下水処理場には焼却灰の金属、重金属を低減するための下水処理方法や汚泥処理方法の改善が望まれる。

しかしながら、これら既存技術の改善だけでは、焼却灰の使用量の増量は技術的に限界がある。年間約 25 万 t 発生している下水処理場の焼却灰の資源循環に真に貢献していくためには、焼却灰 100%からのリン酸製造が求められる。

3) 下水汚泥焼却灰からのリン酸製造の技術動向と実用化の課題

焼却灰 100%からのリン酸製造はすでに乾式リン酸と湿式化学処理による製造法が開発されている。

乾式リン酸はリン鉱石からの黄リン製造同様に焼却灰を還元加熱する RecoPhos 法、JFE 法（日本）が技術開発されている。リン鉱石原料の場合と同様に電力多量消費し、経済的に既成の黄リンマーケットへの参入が難しい。

焼却灰から、湿式化学処理によるリン酸製造は、ヨーロッパにおいて、プロセスの開発研究が先行しており、すでに事業化に向けて始動している。TetraPhos 法は、焼却灰を酸分解、石膏分離した粗リン酸からイオン交換樹脂で金属を除去し精製リン酸を製造する方法。パイロット試験を終え、ドイツで 2020 年稼働を目指している。Phos4Life 法は、酸分解後の粗リン酸から溶媒抽出で鉄を除去し、同じく精製リン酸を製造、パイロットプラントを経てスイスのチューリッヒで 2021 年頃の稼働が計画されている。EcoPhos 法は、同じく、イオン交換樹脂で金属除去し精製リン酸を製造する。パイロット試験にて実証済で、フランス（ダンケルク）で 2019 年に商業運転を開始することと、焼却灰は購入で、公的支援を受けずに事業として採算が取れるとのこと。

このように、焼却灰からのリン酸製造の事業化がヨーロッパで先行している。プロジェクトにより経済性のシチュエーションは異なるようだが、共通して言えることは、肥料用でなく精製し、飼料用、工業用に付加価値を上げて事業の採算性を図っている。

これらの方法の日本での適用は、焼却灰の成分と化学的性状から、粗リン酸に溶出する金属が多く精製工程の負荷が大きいこと、また酸分解で副生する脱リン灰や精製工程で分離される金属塩の処理コストが嵩み実用化が困難なことが予測される。ヨーロッパの焼却灰との化学的性状の違いについて検討の余地あるも、焼却灰中の金属とリンの経済的な分離が今後の研究課題である。

4) 下水汚泥焼却灰からのリン酸製造の技術開発へのチャレンジ

焼却灰からのリン酸製造の技術課題はリン酸と金属の分離である。3 項の論点はリン酸の精製、すなわち不純物の分離技術の開発であり、実用化の障害は経済性であった。

そこで、視点を変え、金属を除去するのではなく、リン酸を取り出す、もしくはリン酸を回収しやすい形態に変えることから、次のアプローチを着想した。このアプローチを適用した焼却灰からのリン酸製造ルートを図 2 に提案する。

①下水または嫌気性汚泥消化などから、リン酸が溶出しやすいリン酸カルシウムとしてリンを回収する。すでに技術開発されているが、実用化し得る経済的な方法に改良する。得られたリン酸カルシウム主体の原料から、重金属、金属が溶解しにくい反応条件下で、リン酸のみを選択的に抽出する。

②焼却灰の場合は、リン酸アルミニウム、リン酸鉄をリン酸カルシウムに転化する。重金属、金属は溶解しにくい形態にして、上記同様の反応条件でリン酸を抽出する。

例えば、汚泥の嫌気性消化工程（メタン発酵）を備えた下水処理場では、マグネシウム添加によるMAP（リン酸マグネシウムアンモニウム）晶析法が実用化されているが、①を適

用し、カルシウム添加によりHAP（ヒドロキシアパタイト）を析出、これを回収するか、汚泥ごと焼却するかしてリン酸カルシウム主体の原料を回収する。

次に、汚泥の嫌気性消化工程のない下水処理場の場合、②を適用し、脱水汚泥にカルシウムを添加して焼却し、汚泥に含まれるリン酸鉄とリン酸アルミニウムを、ヘマタイト(Fe_2O_3)、アルミナ(Al_2O_3)及びリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)に転化させる。試薬を用いた実験では、リン酸鉄とリン酸アルミニウムをそれぞれCaOと混合してから750℃以上に加熱すると、それぞれヘマタイト及びアルミナに変化し、リン酸はカルシウムと結合してリン酸カルシウムを生成することが報告されている。

リン酸の選択的抽出については、鉄及びアルミニウム酸化物の溶解にpH依存性があることを利用して、鉄及びアルミニウム酸化物

は溶解しにくいリン酸カルシウムは溶解するpH条件、すなわちpH2-3で上記のリン酸カルシウム主体の原料からリン酸を選択的に抽出する。抽出に用いる酸としては、硫酸や塩酸に較べ弱い酸で循環使用が可能なリン酸または加圧炭酸ガスを用いる。これらの操作で選択的に抽出されたリン酸を逆浸透膜、ヒートポンプ蒸気回収・省エネ型濃縮装置により濃縮すれば、肥料用リン酸並みまたはそれ以上の品質のリン酸ができる。また、このリン酸を精製すれば、市販の金属表面処理用や食品添加物用のリン酸を期待できる。

本技術により、下水汚泥焼却灰からのリン酸製造が可能になれば、リン酸を黄リン製造のための原料に利用することも可能になり、湿式法によるリン酸製造では供給が困難な半導体・電子部品用の高純度リン酸も持続的な国内調達が可能になるだろう。

まだ、アイデア段階であるため、実験による検証、実用化のための最適化検討など研究課題は多い。またリン酸カルシウム経由のアプローチを提案したが、他にも効率的なルートがあるだろう。下水汚泥焼却灰からのリン酸製造を実現するため、多くの方からの意見を期待する。

5) 引用文献

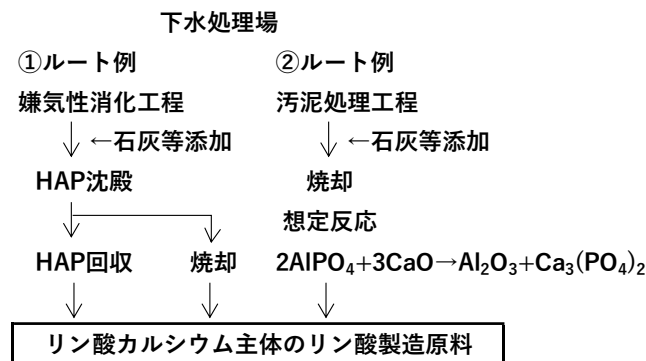
- 1) 下関三井化学株式会社ホームページ

http://www.shimonoseki-mci.co.jp/service/main_a01.html

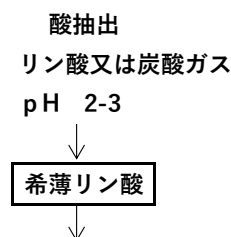
- 2) Ohtake, Hisao, Tsuneda, Satoshi, Phosphorus Recovery and Recycling; Springer, Singapore.2019.

図2 焼却灰100%からのリン酸製造ルート案

1. リン酸カルシウム主体のリン酸製造原料回収



2. 金属溶解抑制の反応条件でリン酸抽出



3. 省エネ方式でリン酸濃縮

