

リンの高効率かつ高選択的な 分離回収技術

北海道大学大学院工学研究院

附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

エネルギー変換システム設計分野

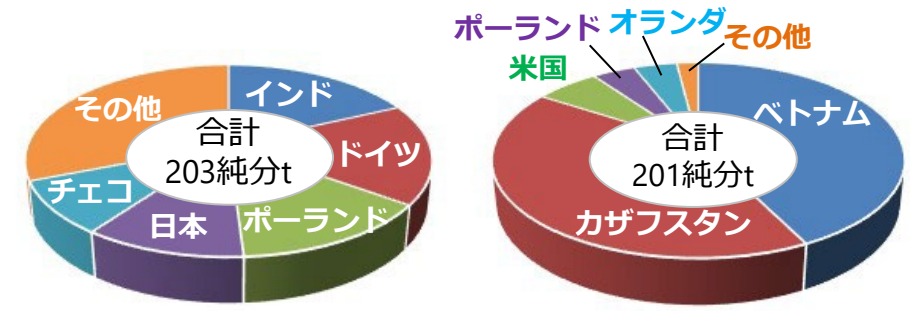
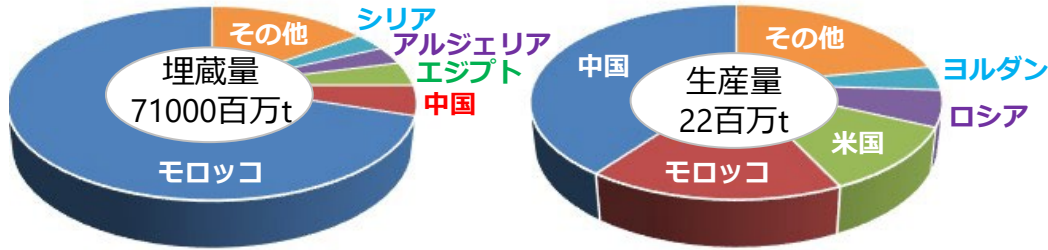
准教授 坪内 直人

2023年10月5日

リン資源問題

2020年世界のリン鉱石の埋蔵量 (左図) と生産量 (右図)

2020年世界の黄リンの輸入国 (左図) と輸出国 (右図)

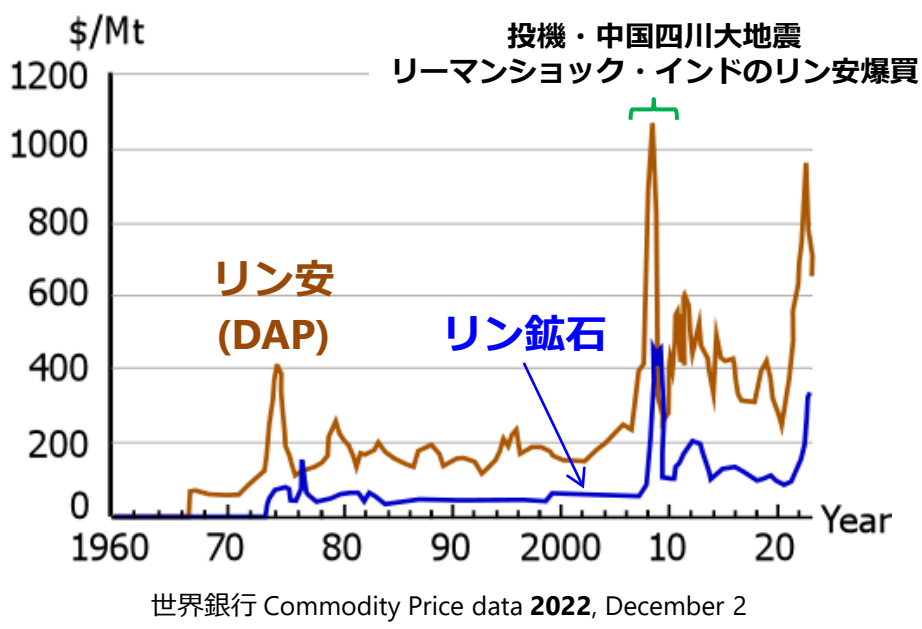


政情の不安定な地域に偏在
(中国: >90%が低品位、<70%-P₂O₅)

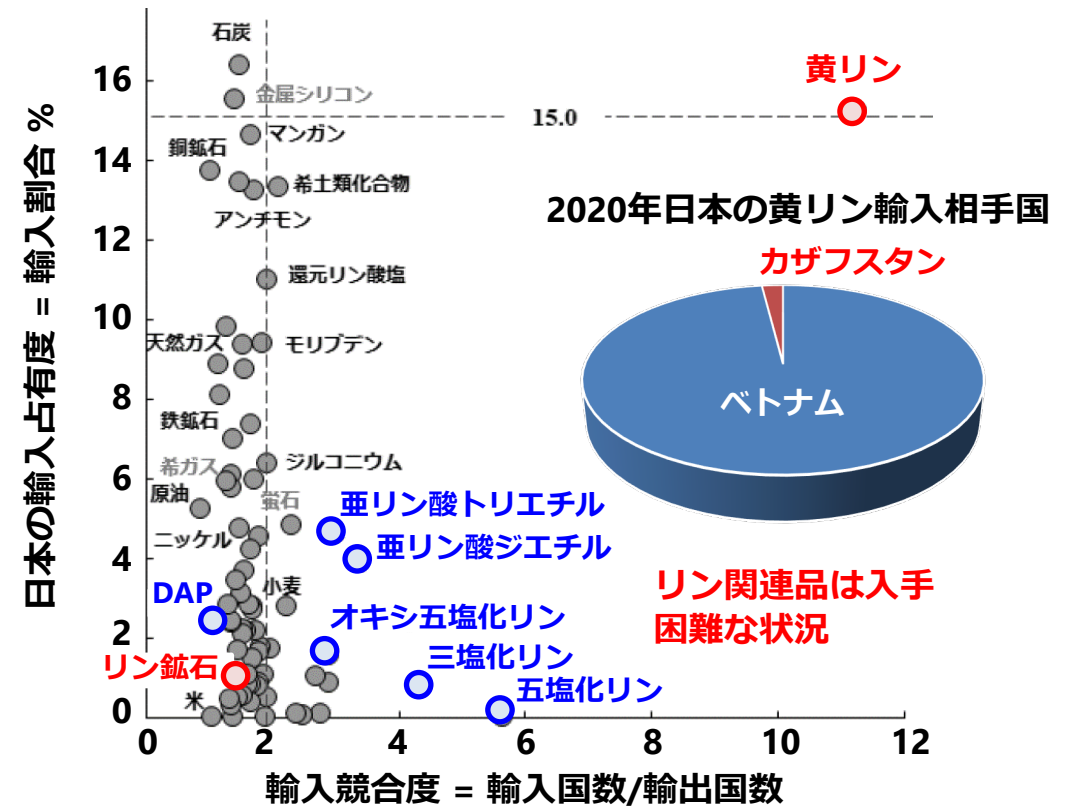
中国や米国では、国策で
輸出・産出を制限

JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー 2021, リン
リン鉱石から生産される様々な製品の原料である黄リンの世界
市場への流出量は少なく、戦略的に取引されているのが現状

リン鉱石とリン安 (DAP) の価格推移

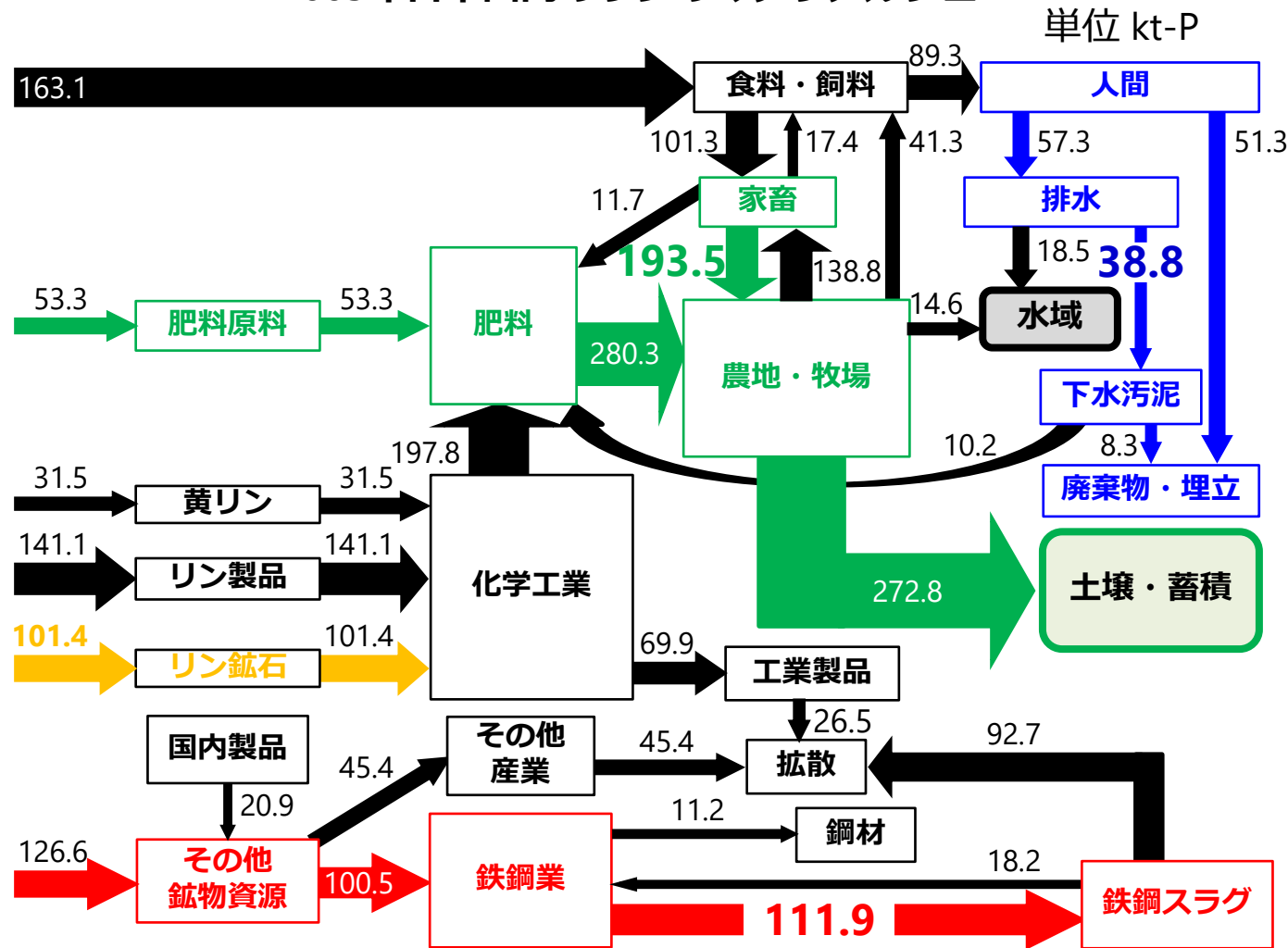


日本の輸入占有度と世界の輸入競合度の関係



日本のリンマテリアルフロー

2005年日本国内のリンのマテリアルフロー



P 二次資源	発生量, kt-P	P, %*
鉄鋼スラグ	111.9	18
家畜	193.5	31.3
汚泥	38.8	6.2
スラグ+家畜+汚泥	344.2	55.8
輸入 P 鉱石	101	-
国内持込量	617	-

国内に持ち込まれる全リン量をベースとした各二次資源中のリンの割合
(P, % = リン二次資源/国内持込全リン量×100)

「国内への持ち込みリン量 ≒ 需要量」と仮定すると、**需要量は617 kt-P** (2005年)
鉄鋼スラグ、家畜糞 (尿を含む)、下水汚泥に含まれるリンを国内で利用した場合、**供給可能なリン見込み量は344 kt-P**

➡ 年間輸入量の55%以上 (リン鉱石輸入量の3倍以上) に匹敵


リン資源の輸入に頼らず国内で安定供給を図るための技術の開発が重要

製鋼スラッグの用途とリン含有量

高炉で鉄鉱石を溶融・還元する際に発生

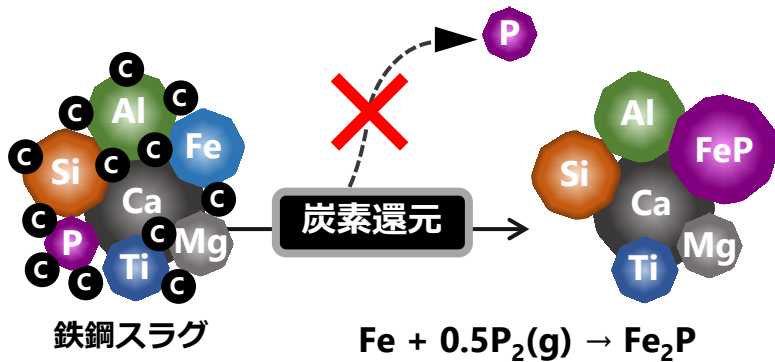


鉄の製鋼段階 (原料鉄石から必要とする金属を抽出) で発生

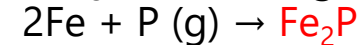
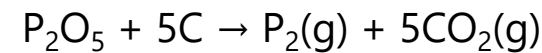
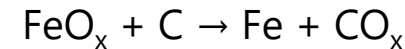
製鋼スラッグ	転炉系	硬質、耐摩耗性		アスファルトコンクリート用骨材
	電気炉系	水硬性		路盤材
	スラッグ	内部摩擦角大		土工用材・地盤改良用材 (サンドコンパクションパイル用材)
	スラッグ	FeO分・CaO分・SiO ₂ 分		セメントクリンカー原料
	スラッグ	肥料成分 (CaO、SiO ₂ 、MgO、FeO)		肥料用および土壌改良材

従来技術と問題点①

鉄鋼スラグの炭素還元時のリンの挙動



原料中のリンと鉄が、それぞれ、 P_2O_5 と FeO_x で存在した場合、



に従い、Fe-P合金を形成して固相中で安定化

➡ 鉄を含むバイオマス系二次資源でも類似の結果

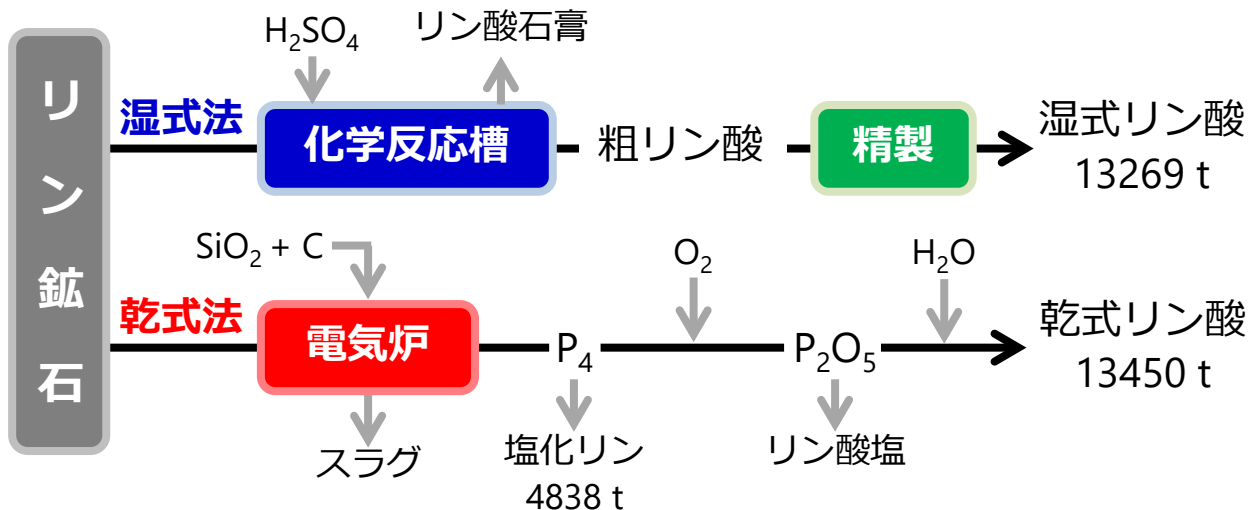
乾式法による鉄鋼スラグからのリンの回収に関する既往の報告

No	方式	手法	原理	リン回収率, %	課題/実現性	Ref
1	常温磁場	強磁場	リンの濃縮相・マトリクス相を磁場分離	50~60%	事前処理手段	1, 2
2	熔融還元	マイクロ波	マイクロ波で急速熔融させ、炭材で還元	スラグ側：10~15%残存 メタル側：55~60%移行 気化：25~30%	エネルギー効率 <10% スケールアップ 難	3-5
3	熔融還元	黒鉛坩堝	誘導加熱で熔融・還元 (スズ浴でリンのメタルへの熔融を抑制)	メタル側：30% 気化：50~60%		6, 7
4	熔融還元	アーク炉	5 wt% 還元剤+スラグをアーク加熱して、スラグを還元	スラグ側：10~20%残存 メタル側：30~50%移行 気化：40~60%	エネルギー効率 低 容器の溶損 大	8
5	熔融還元	プラズマ	熔融Fe-Si合金にスラグを加え、炭材で加熱熔融 (合金でリンのメタルへの熔融を抑制)	メタル側：35% 気化：65%	熱損失 大 気化リンの回収 難	9
6	熔融還元	Si & Al還元	黒鉛坩堝誘導加熱でスラグを熔融し、Si & Al添加でメタルとリンを還元	スラグ側：10~20%残存 メタル側：60%移行 気化：20~25%		10
7	固体還元	固体炭素+酸化精錬	炭材加熱還元 Fe相：一部の気化Pを吸収 メタル相：酸化精錬でリンを酸化物 (スラグ) へ	>80% (スラグからの除去率)	メタル-リン分離実証	11

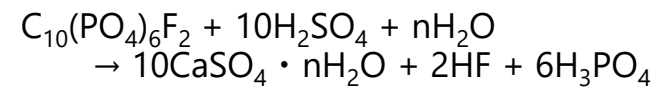
従来技術と問題点②

湿式法と乾式法によるリン鉱石からのリン酸塩の製造法

大竹久夫, リンのはなし: 生命現象から資源・環境問題まで, 朝倉書店

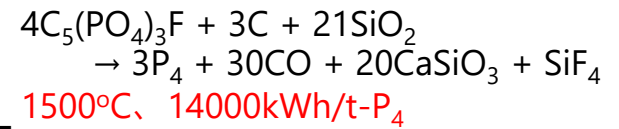


湿式法の課題: リン鉱石の品質低下への対応力小



各種リン酸塩

乾式法の問題点: 電力消費大 → 国内利用不可
1%のリン品位低下で消費電力は+400 kWh/t-P₄



下水汚泥類および家畜糞類からのリン回収法の概要

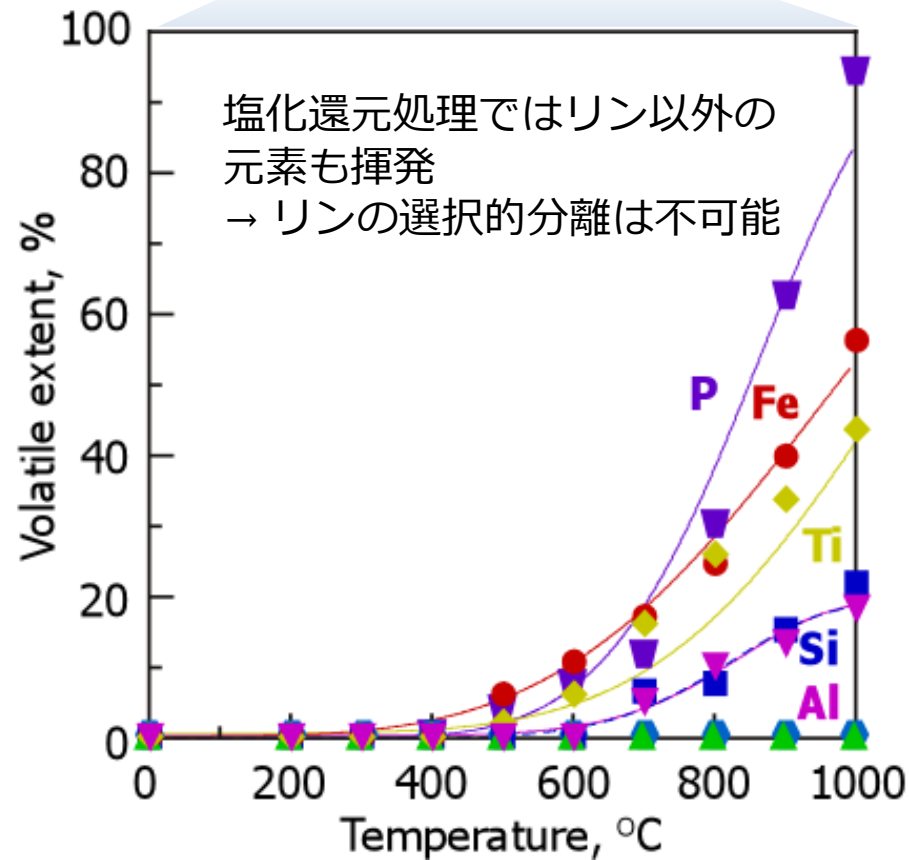
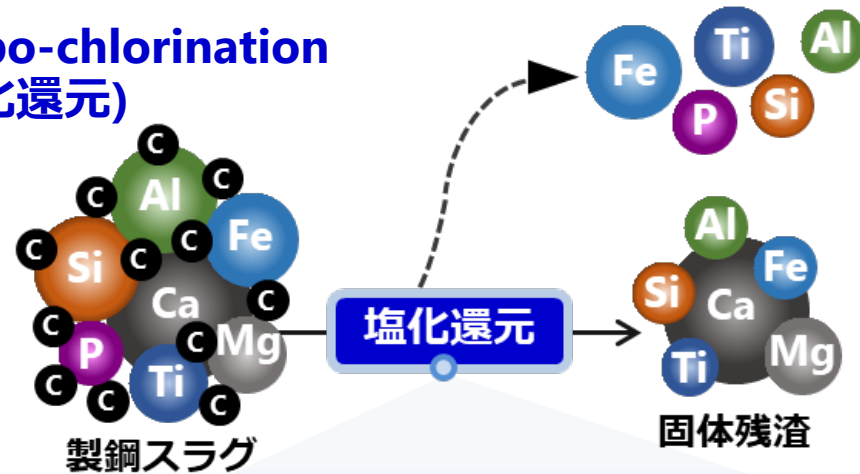
	手法名称/処理方法	概要	メリット/デメリット
乾式法	BAM-/Ash DEC	汚泥焼却灰の熱処理で重金属分離し、回収物は肥料の原料	重金属除去灰を肥料として限定的利用
	Termphos/SNB	下水汚泥焼却灰を既成の黄リン製造プラントで処理	高エネルギー (電力) 消費で日本には不向
	還元溶融法	下水汚泥焼却灰を還元条件で溶融し、黄リンガスを回収	下水焼却灰限定で、ダスト/排水処理問題あり
	比重/磁気/炭素還元	スラグを比重/磁気分離後に炭素還元し、濃縮リンを分離回収	リンが主ターゲットであるが、高コスト
	炭素還元	試料中のリンを炭素還元でガス状リンとして揮発させ回収	高温・高コストで、鉄共存時のリン回収率小
湿式法	灰アルカリ法	下水汚泥焼却灰をアルカリ抽出し、Ca塩で回収	Caの多い鶏糞灰には適用困難
	BioCon	灰の硫酸抽出後、イオン交換でリン酸と重金属を分離	イオン交換器が4基必要で、再生コスト大
	SEPHOS	灰の酸抽出後にアルカリを添加し、リン酸 Caやリン酸 Alで沈殿	排水処理コストが高く、多段階処理も必要
	PASH/RPA	焼却灰を酸抽出後、3級アミンで重金属とリン酸を分離	リン酸 Alとしての回収のため製品価値小
	酸処理 (HCl & H ₂ SO ₄)	製鋼スラグを塩酸処理後、硫酸で処理	多段階湿式処理のため複雑で高コスト
	炭酸水/酸処理	CO ₂ 溶解水でCaを溶解、鉍酸でリンを溶解し、中和回収	多段 (洗浄/溶解/中和) 工程で、低Ca除去率
	有機酸処理	シュウ酸等で抽出操作	リンのみの選択的な抽出が困難
	酸処理/有機溶媒抽出	硫酸で元素を溶解後、有機溶媒で抽出	高コスト (有機溶媒使用) で、操作が複雑
	酸処理/イオン交換	酸処理後に溶出元素をイオン交換樹脂で処理	樹脂塔による多段階処理と再生が必要
	HAP & MAP法	NH ₄ ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ でリンを共沈/析出	回収HAP & MAPの用途は肥料限定で、非採算
アルカリ & 水熱処理	鶏糞/汚泥に限定され、溶出リンをHAP、MAPで回収	低温操作可能であるが、廃液処理が必須	

問題点
資源対応性
リン選択性
リン回収率
操作性
処理コスト

従来技術と問題点③

塩化揮発法による製鋼スラグからのリンの選択的分離

Carbo-chlorination
(塩化還元)

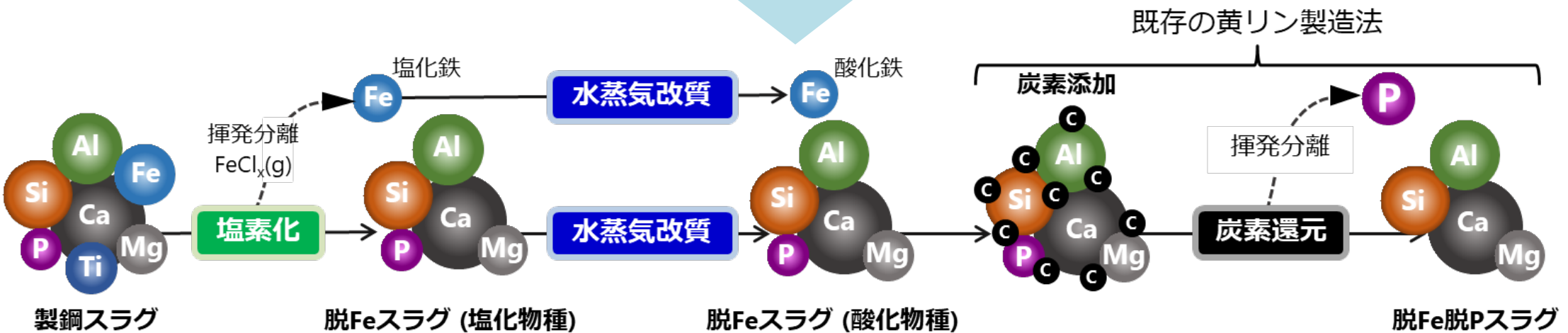


新技術の特徴および従来技術との比較

従来の方法

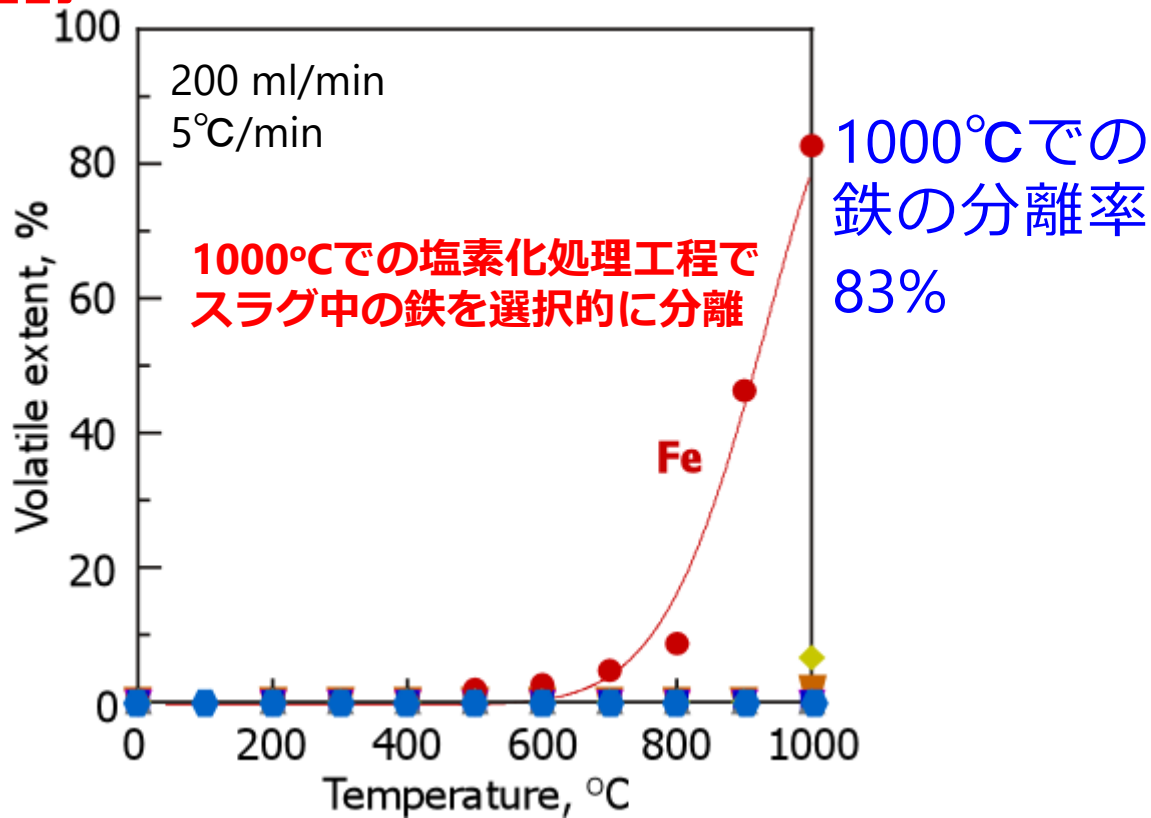
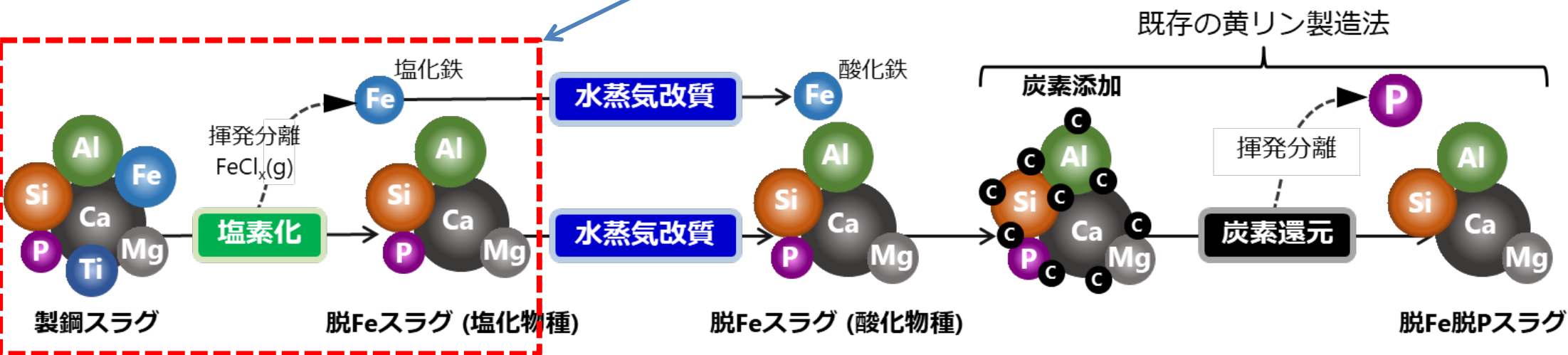
	コスト	プロセス	エネルギー効率	回収率
湿式法	高	複雑	低	65%
乾式法	低	簡単	中	50%

本技術

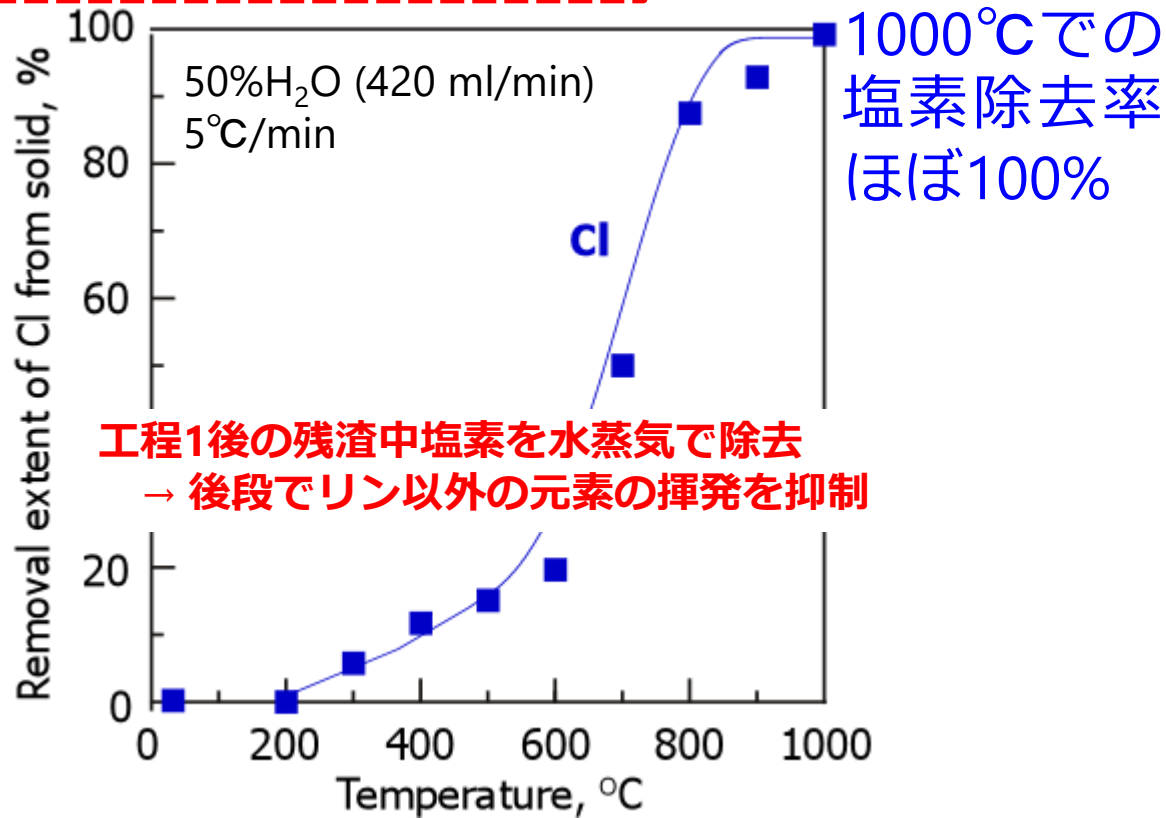
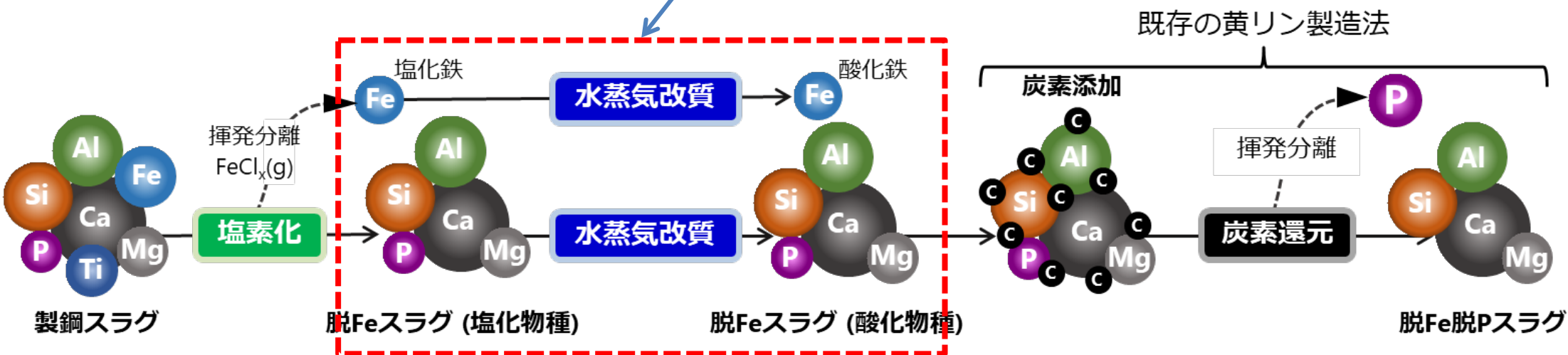


- ①塩素化処理 (鉄の分離) ⇒ ②水蒸気改質 (塩化物を酸化物に転換)
⇒ ③炭素還元処理 (リンの回収)

塩素化処理による鉄の分離 (工程 1)

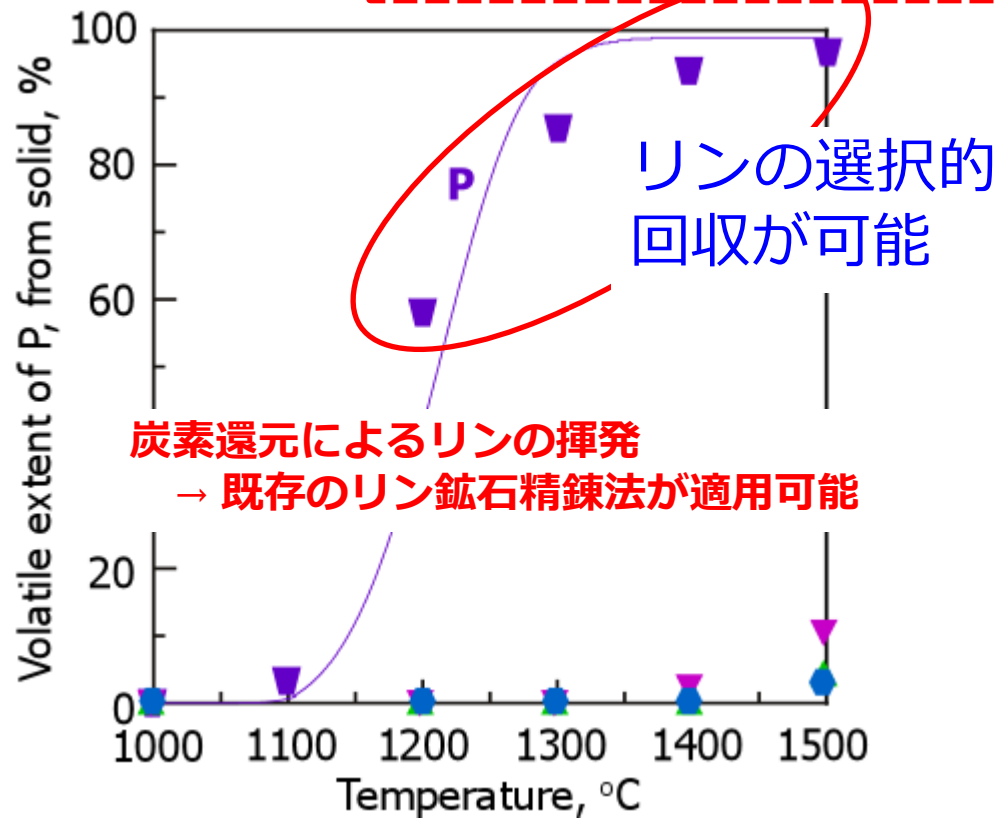
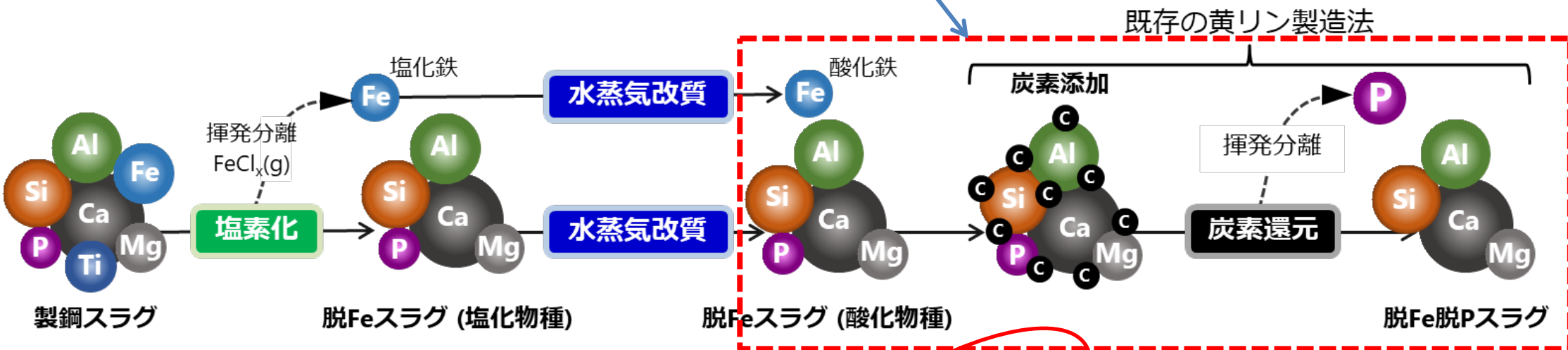


塩化物の酸化物への転換 (工程2)

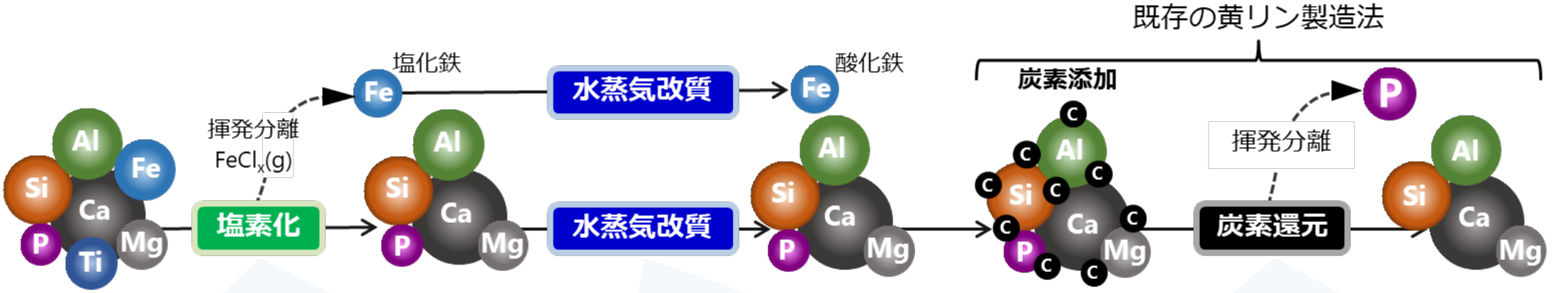


工程1後の残渣中塩素を水蒸気で除去
→ 後段でリン以外の元素の揮発を抑制

炭素還元によるリンの回収 (工程3)

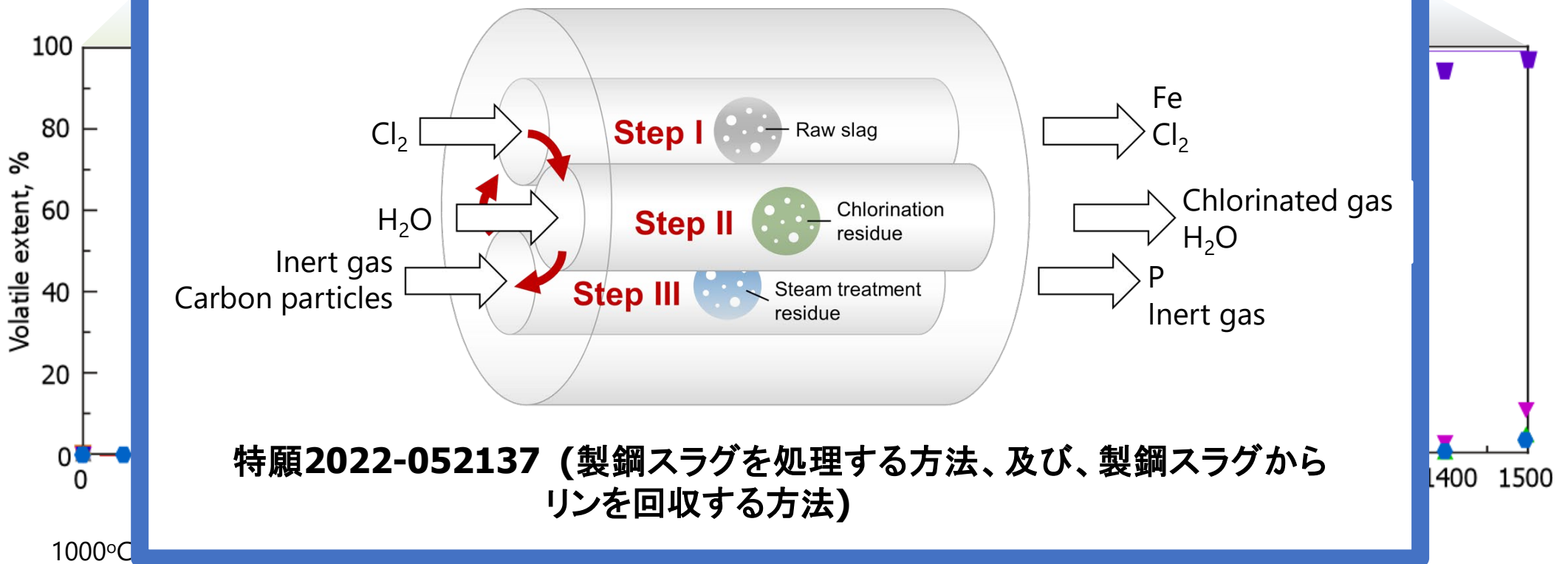


本法によるリンの選択的回収



製鋼スラグ

Fe脱Pスラグ



鉄を選択的に分離 → 後段でリン以外の元素の揮発を抑制 → 既存のリン鉱石精錬法が適用可能

塩素化/水蒸気改質/炭素還元組み合わせにより、従来法と比較し低温でリンを高選択的に分離回収可能

本技術のバイオマス系二次資源への適用 (資源対応力)

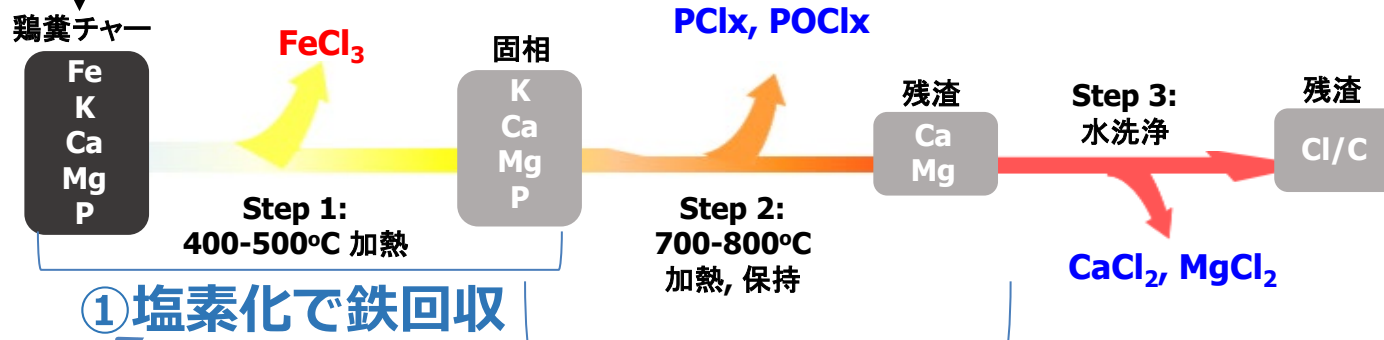
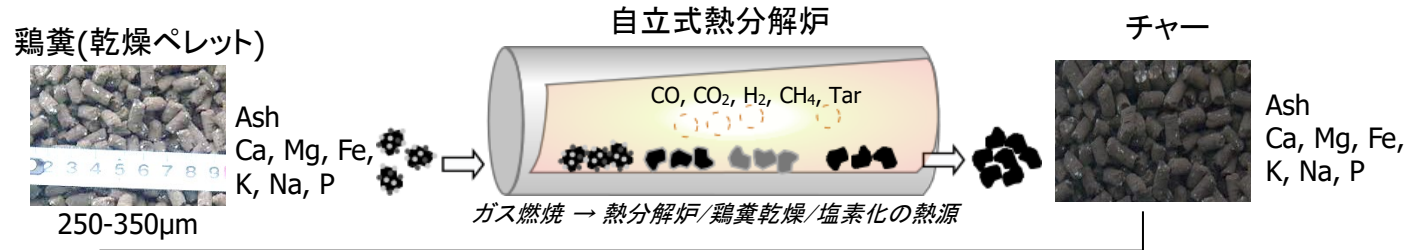
	対象物	リン回収の特徴
	製鋼スラグ	3ステップ (塩素化 ⇒ 水蒸気改質 ⇒ 炭素還元) で、鉄とリンを分離回収。 難しい組成のため処理が複雑。
適用実施例 1	鶏糞	もともと炭素化されている乾燥ペレットを使用。 塩素化処理時に、沸点の違いを利用して鉄とリンを分離。 シンプルな再資源化プロセス。
適用実施例 2 適用実施例 3	下水 (HAP法) 下水 (MAP法)	リン含有化合物に、炭素添加 ⇒ 塩素化処理で、リン回収。 シンプルな再資源化プロセス。
適用実施例 4	下水汚泥	炭素化 ⇒ 塩素化 ⇒ 融点・沸点の違いで鉄とリンを分離回収。 シンプルな再資源化プロセス。
適用実施例 5	下水汚泥焼却灰	塩素化 ⇒ 炭素添加 ⇒ 昇温保持し、リンのみ回収。 シンプルな再資源化プロセス。

鶏糞はカルシウム、下水汚泥・下水汚泥焼却灰は鉄がリッチ

リン回収の共通工程は「炭素化 (もしくは炭素添加)」と「塩素化」

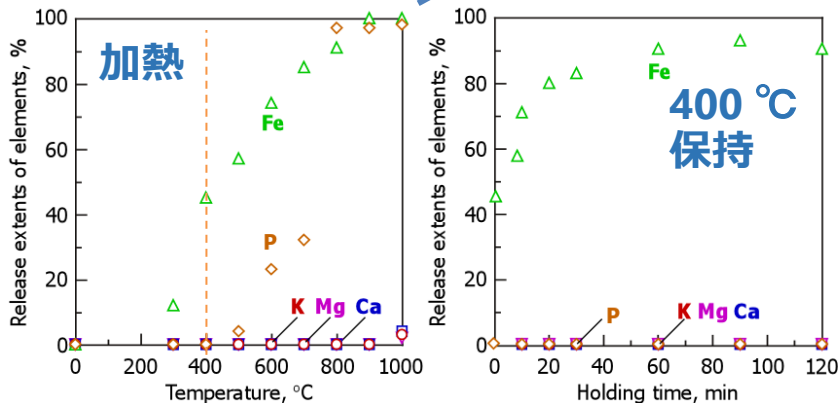
鶏糞での再資源化

鶏糞 (乾燥ペレット) を熱分解して炭素化 (チャー) にしてから、塩素ガス中で加熱 (塩素化処理) を実施する。塩化物の沸点の差を利用して鉄とリンを分離回収する。

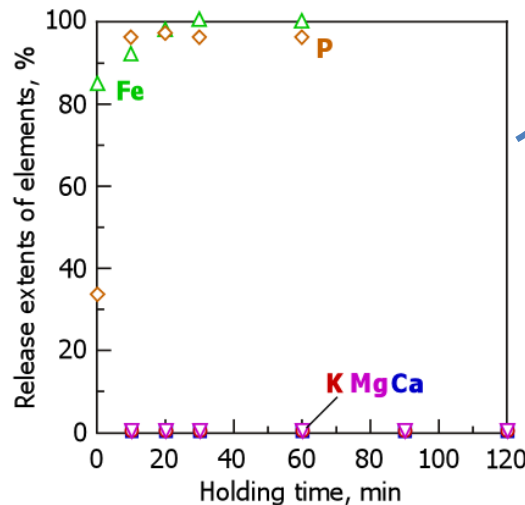


① 塩素化で鉄回収

② 高温塩素化でリン回収



①の結果：400°C加熱後の保持で、鉄が揮発 (リンより低温度で鉄回収)

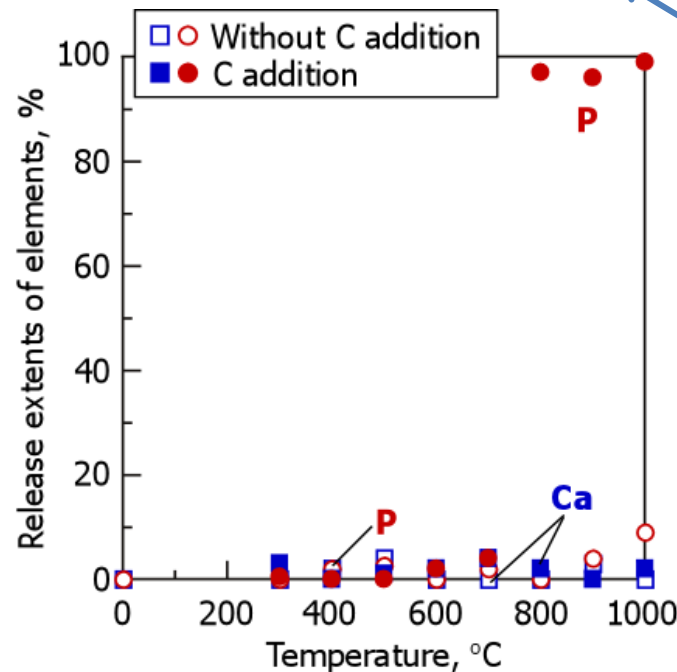
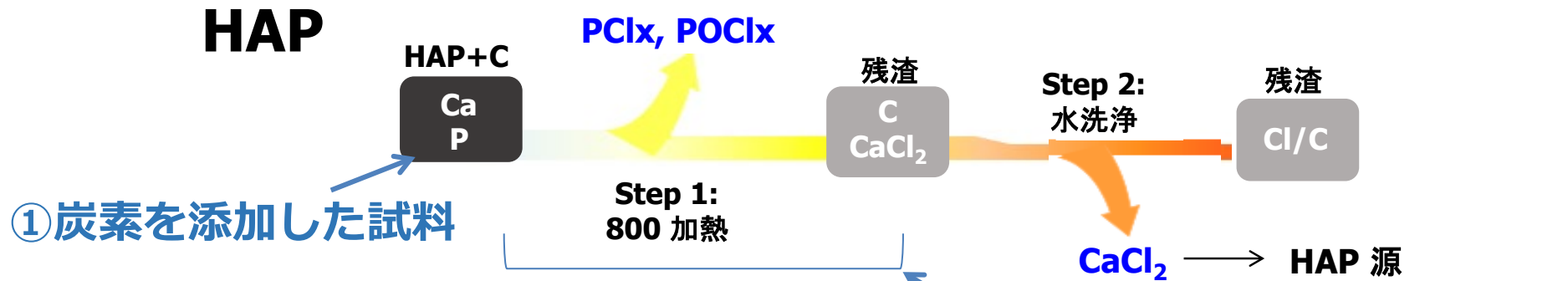


②の結果：700°Cに加熱後、保持するとリンが揮発

下水HAP処理後の再資源化

下水由来のリンを回収する方法としてHAP法 (Caを添加して析出させる方法) があるが、この方法ではリン含有化合物が抽出されるため再利用に限界があった。

本技術では、そこからリンのみを分離回収できるため再資源化し易くなる。本法では、抽出されたリン含有化合物に炭素を添加した試料を調製して、800℃以上で塩素化処理を行うことでリンを回収する。

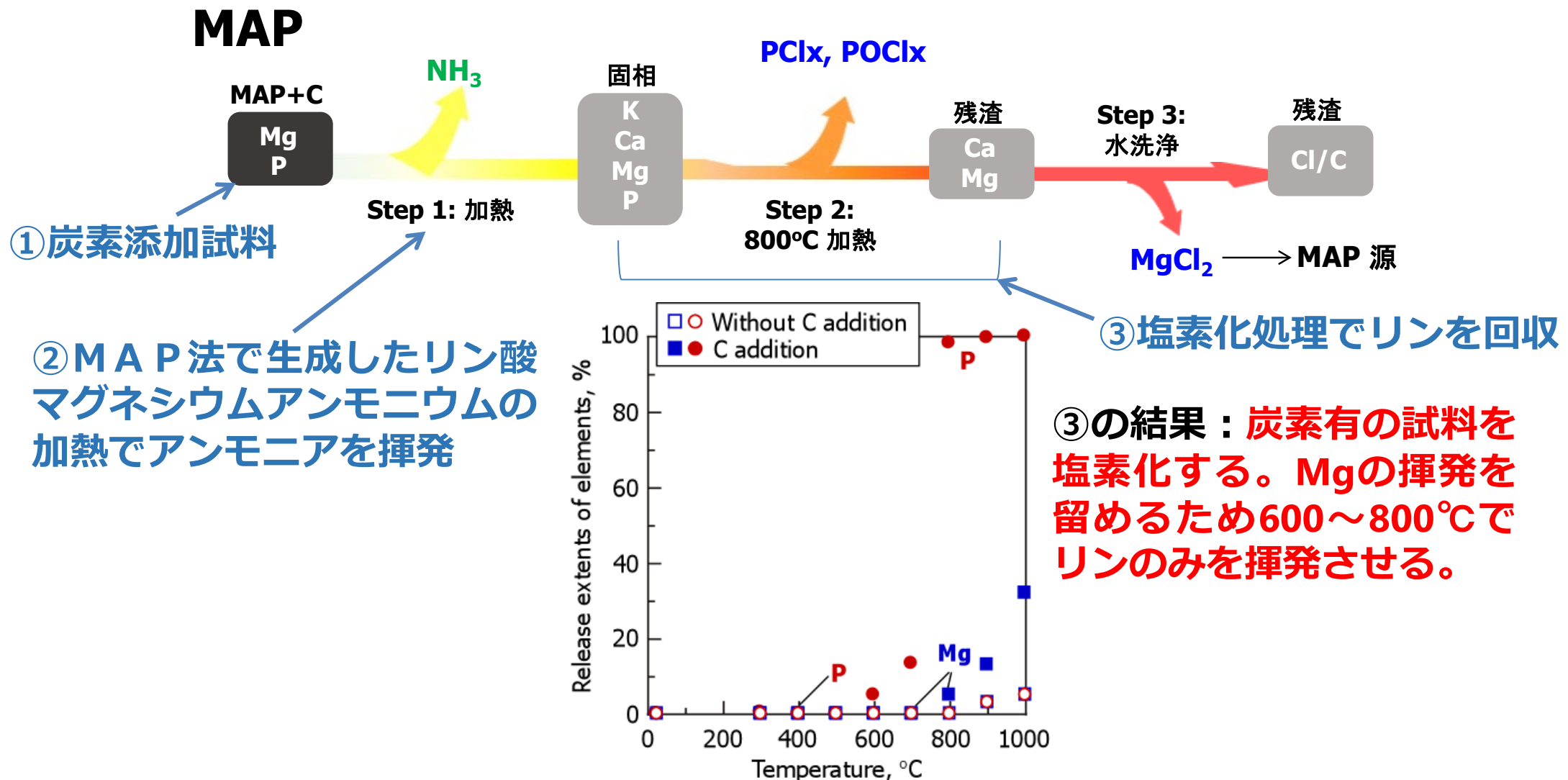


②の結果：炭素有の試料を用い、800℃以上で塩素化処理するとリンのみが揮発。

下水MAP処理後の再資源化

下水由来のリンを回収する方法としてMAP法 (Mg (実際には水酸化マグネシウムや塩化マグネシウム) を加え析出させる方法) があり、リン含有化合物が抽出される。

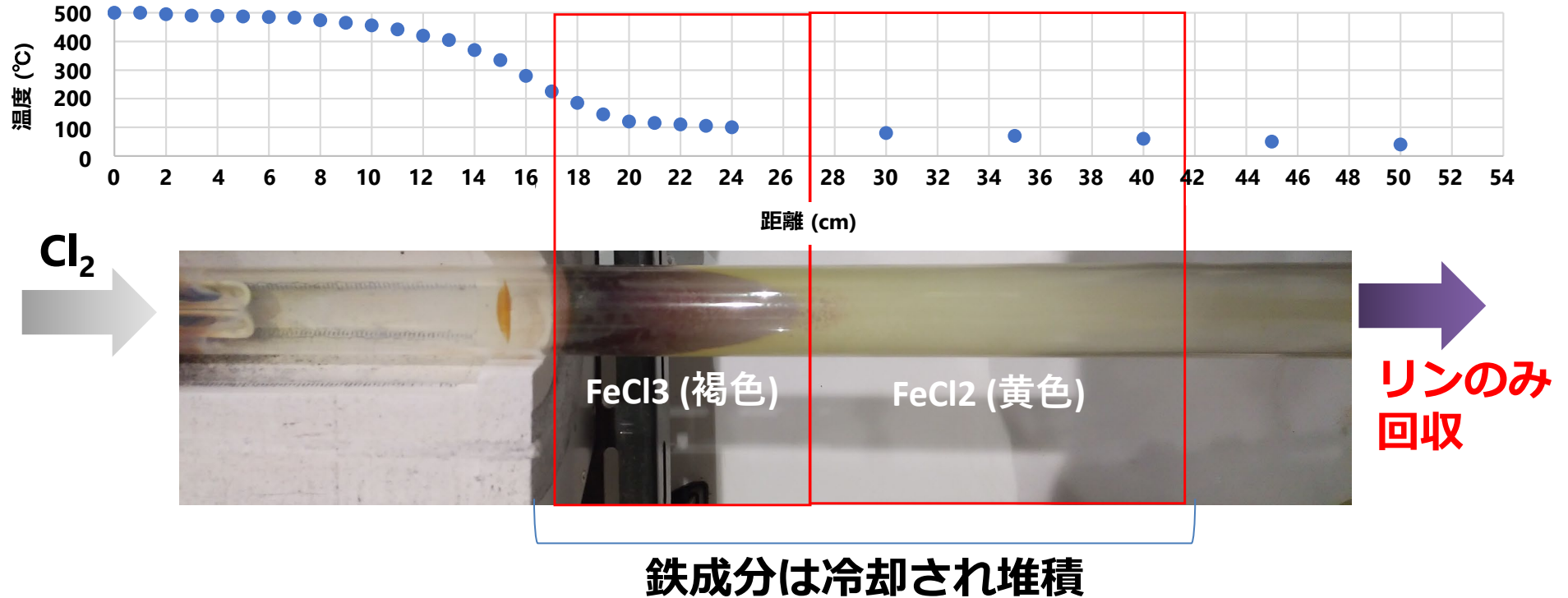
本技術は、そこからリンのみを回収する方法。本法では、抽出されたリン含有化合物に炭素を添加した試料を調製し、**800℃以上で塩素化処理を行うことでリンを回収**する。



下水汚泥での再資源化

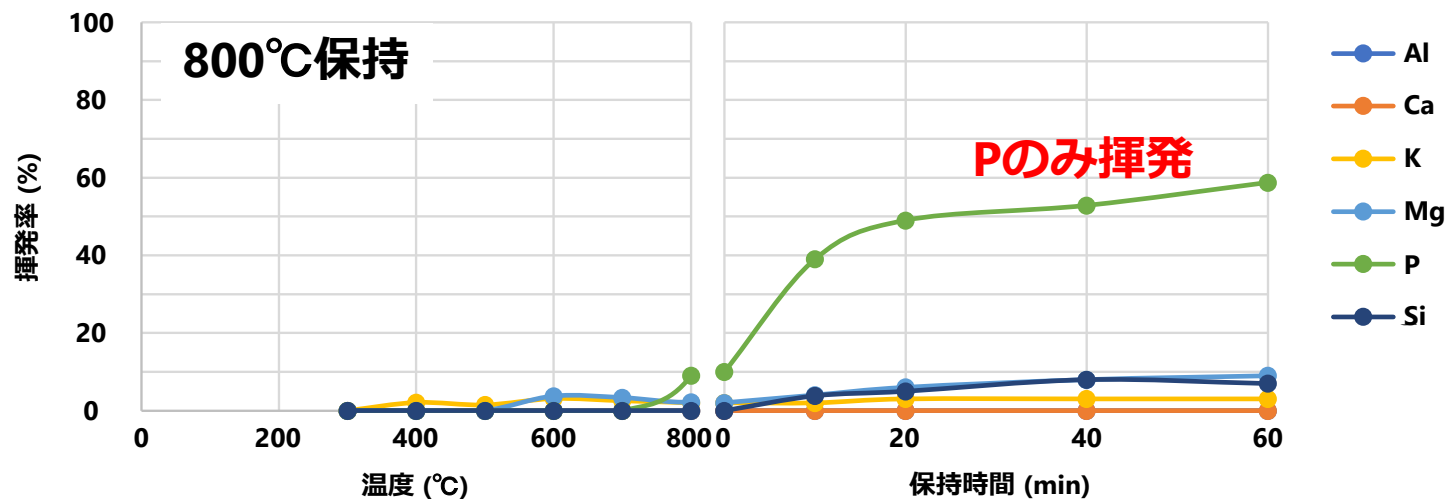
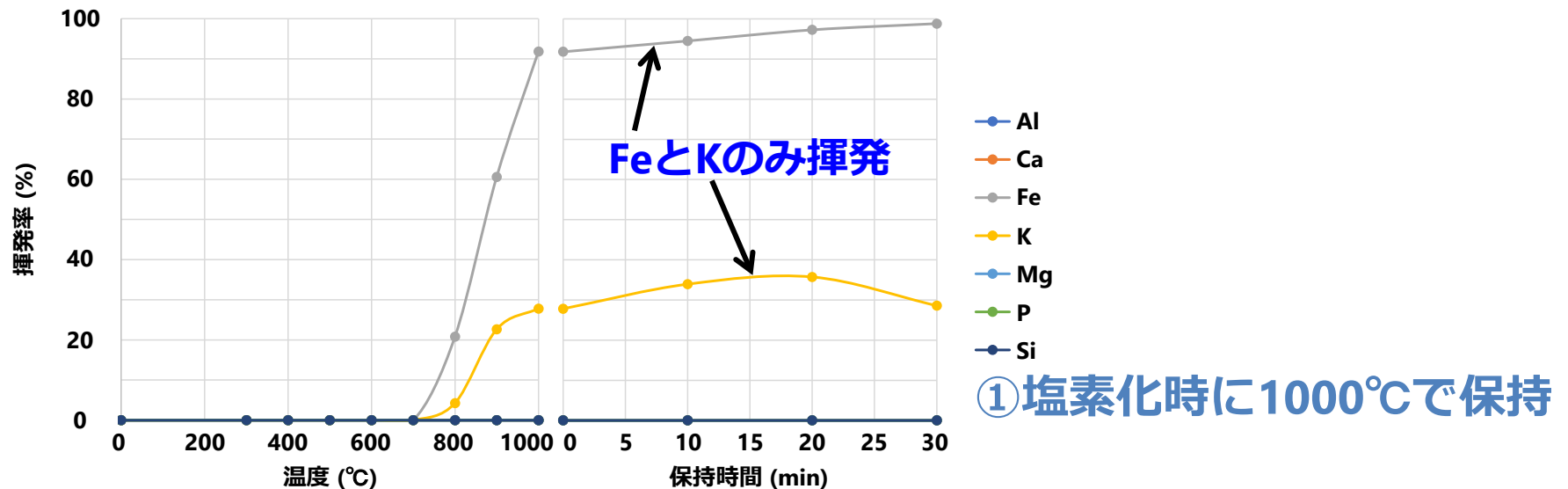
下水汚泥を900°Cで炭素化してチャーにしてから、塩素ガス中で加熱（塩素化処理）を実施する。融点・沸点の差を利用する冷却堆積法で鉄とリンを分離する。

<900°Cチャーを500°Cで40min塩素化処理した場合の例>



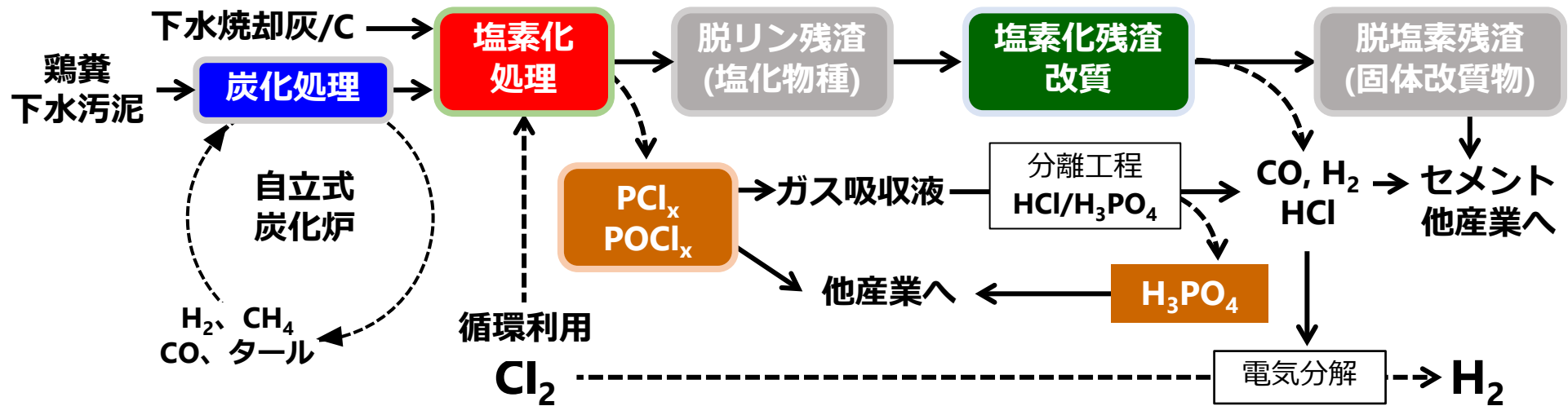
下水汚泥焼却灰での再資源化

下水汚泥の焼却灰（施設で焼却処理され灰になったもの）では、まず塩素ガス中で加熱（塩素化処理）を行い、鉄とカリウムを揮発させる。その後炭素を添加し、昇温して800℃で保持することで、リンのみ回収する。



② 1000℃で30min塩素化した試料に炭素を添加し800℃で保持

再資源化プロセスイメージ (バイオマス系リン二次資源)



技術シーズの特徴

1. 鶏糞や下水汚泥は炭化処理により炭素添加なしで
下水汚泥焼却灰はバイオマス由来の炭素を添加後 } 塩素化 → 炭素還元 & 塩化反応でリンを回収
→ 炭化由来の H_2 、 CH_4 、 CO 、タールの燃焼でエネルギー自立式炭化炉操業 (CN原理)
2. 炭素含有塩素化残渣の水蒸気/水熱・ガス化処理で炭素ガス化・脱塩素・塩化物の酸化物転換
→ 炭素ガス化で生成するガスはガス化装置熱源、改質酸化物はセメント等の他産業原料
3. 揮発した塩化リンは直接他産業で利用もしくは水に吸収させ H_3PO_4 として回収後に他産業で利用
4. 塩化リンガス吸収液や塩素化残渣改質時の脱塩素で生成する HCl は電気分解により Cl_2 と H_2 とし、
前者は循環利用、後者はガス化や電気分解のための電力源として利用

イノベーションインパクト①

リン鉱石炭素還元法、HAP/MAP法および本技術におけるリン製造/回収時のエネルギー消費量・CO₂排出量・コスト試算の比較

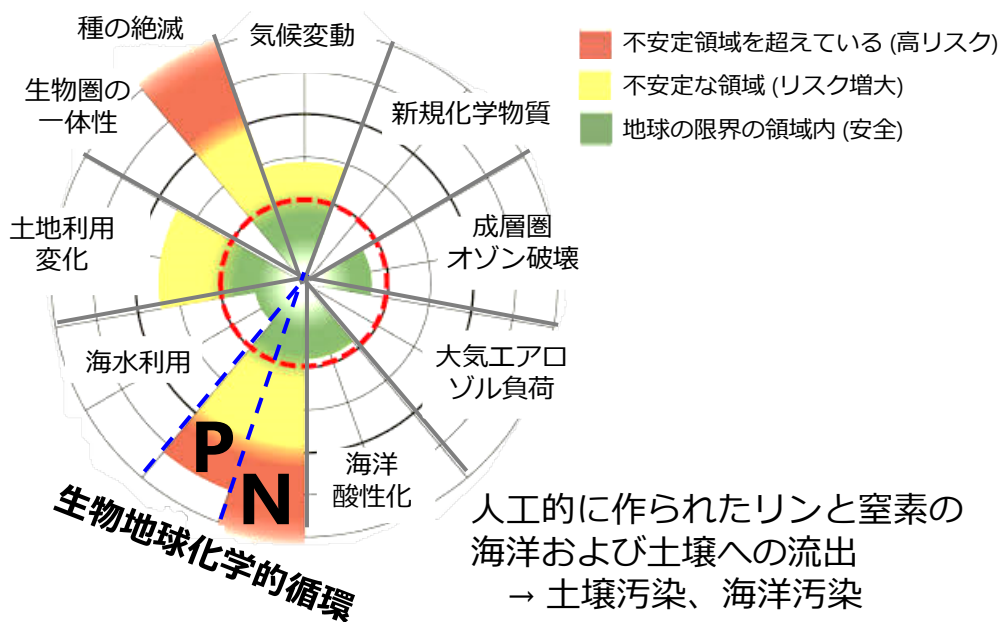
方法	エネルギー消費 (GJ/t-P)	CO ₂ 排出量 (t/t-P)	コスト (千円/t-P)	備考 (試算に用いた条件)
リン鉱石炭素還元 (従来法)	50	12	143~192	発展途上国 (ベトナム) の火力発電電力 (CO ₂ 排出係数 0.867 kg/kWh) と電気料 (13.7 円/kWh) を使用
MAP/HAP*	22~44 (5~10)	4.4~7.0 (1.0~1.6)	1100~2200 (250~500)	*括弧内の数値はMAP 1t 当り : (参考) 国土技術政策総合研究所805号, August 2014, B-DASH PJ, No.6.
本技術	16~34	1.5~3.0	79~158	日本の最新鋭LNG火力発電電力 (CO ₂ 排出係数 0.320 kg/kWh) と電気料 (17 円/kWh) を使用 500~1000℃で非等温塩素化処理したときの試算値

本技術は低エネルギー・低CO₂・低コストで実施でき、塩素化残渣も有価物として他産業に販売可能

リン鉱石とリン酸の2028年における市場規模は3兆7千億円と7兆5千億円 (2022年比で+3.9と+4.1%)

→ 世界規模での争奪戦が激化することは明白

プラネタリーバウンダリー (地球限界)



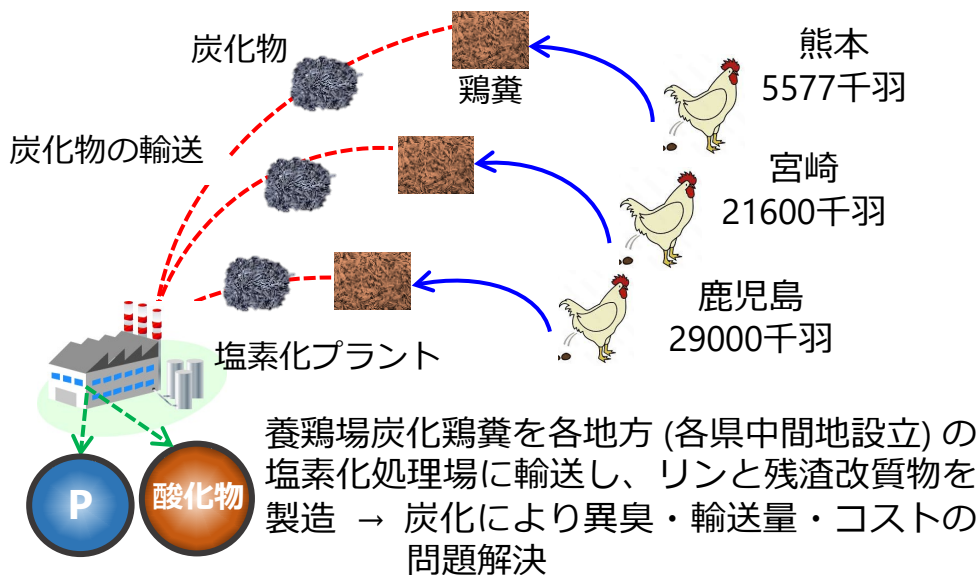
本技術が直接的/間接的に寄与するSDGs



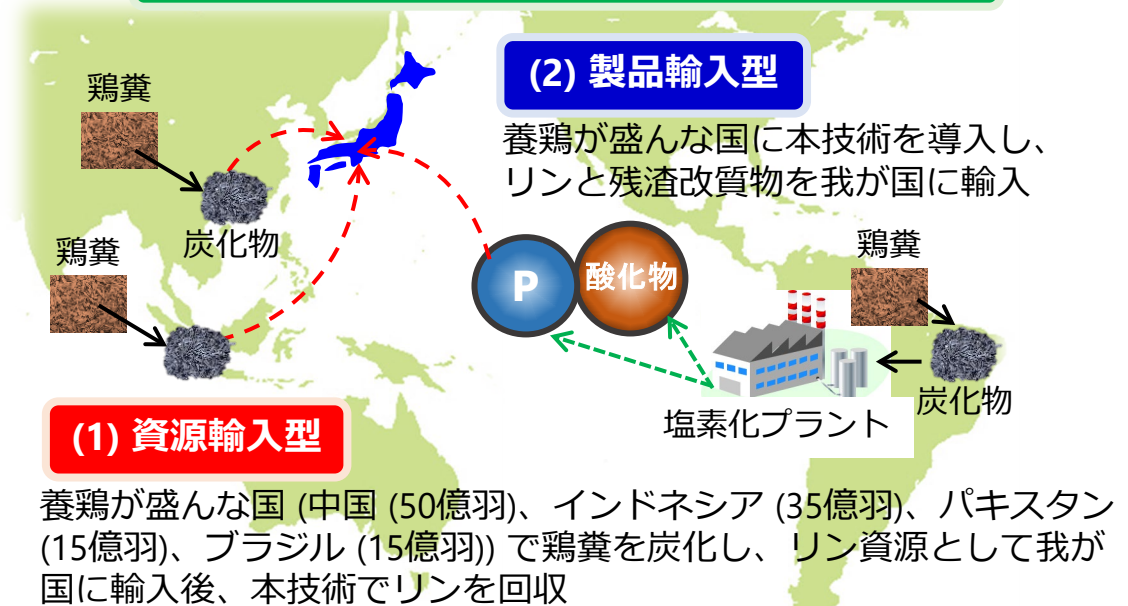
2. 飢餓をゼロに: リンは食料生産に必須
3. 全ての人に健康と福祉を: 人が健康に生きるためには1 g-P/dayが必要
6. 安全な水とトイレを世界に: 下水からのリンの除去は水域の富栄養化に直結
7. エネルギーをみんなに、クリーンに: リンはバイオマス/バイオ燃料製造に不可欠
8. 働き甲斐経済成長も: リンのリサイクルは経済活動の資源・環境制約を解除
9. 産業と技術革新の基盤をつくろう: リンは産業の栄養素
11. 住み続けられる街づくりを: リンのリサイクルは下水汚泥や食品廃棄物の資源化に貢献し、持続可能な都市づくりに貢献
12. つくる/つかう責任: 持続的なリンの利用はリン鉱石への依存の緩和、リン利用の効率化 → 持続可能な生産と消費に貢献
13. 気候変動に具体的対策を: 電力消費小のリン製造ができれば低炭素社会に貢献
14. 海の豊かさを守ろう: 海の富栄養化防止に貢献
15. 陸の豊かさを守ろう: リンのリサイクルは湖や川の生態系保全に貢献
17. パートナリシップで目標達成: 日本のリサイクル技術は世界のリン持続的利用に貢献

イノベーションインパクト②

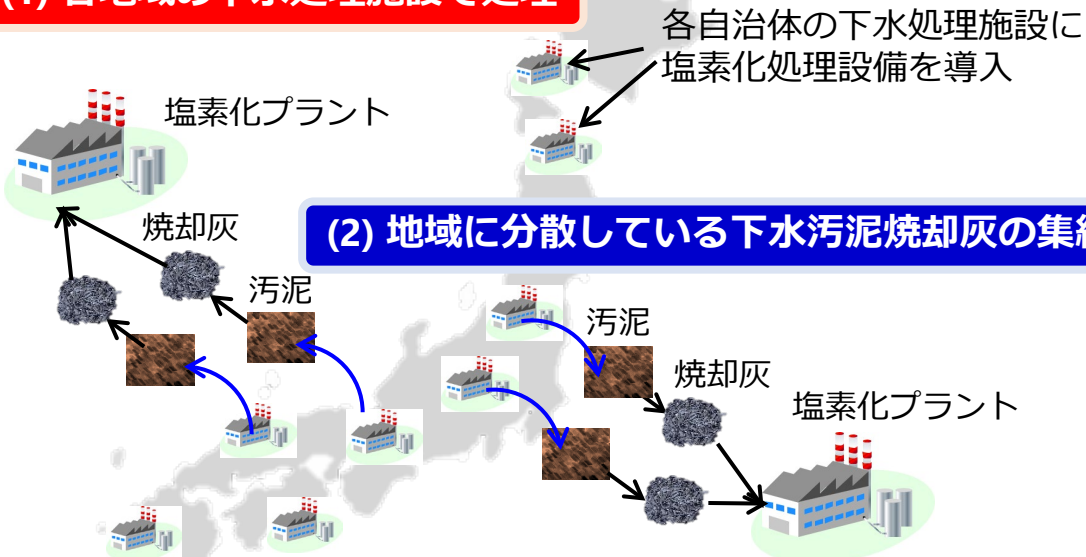
短期的：地域に分散している鶏糞の一括集約処理



中長期的：養鶏が盛んな国への本技術の導入

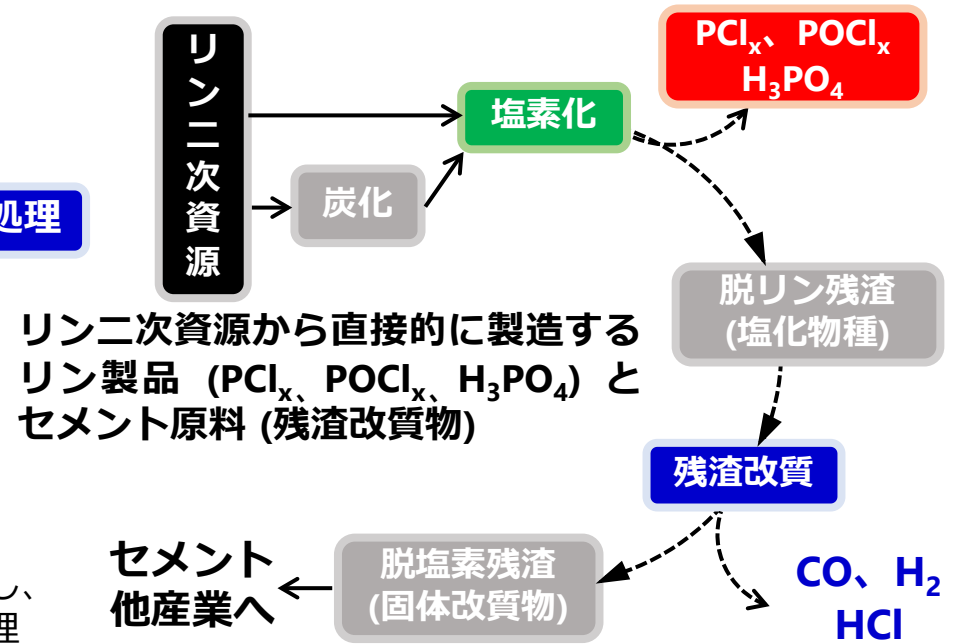


(1) 各地域の下水処理施設で処理



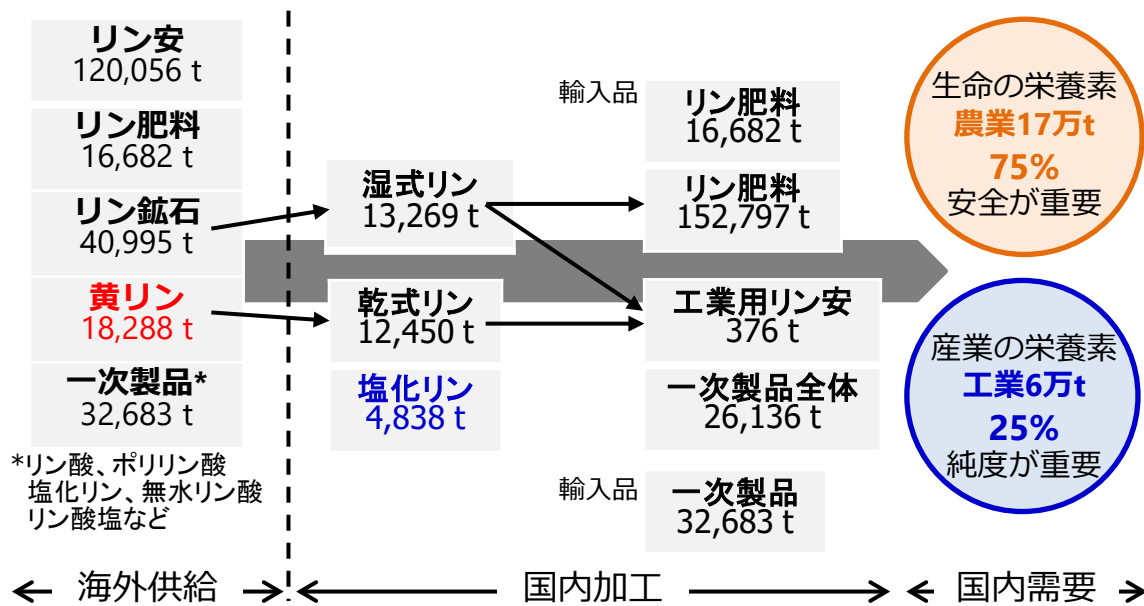
近隣下水処理施設から集約した下水汚泥焼却灰を塩素化設備で処理し、リンと残渣改質物を製造 → 灰化で輸送量・コストの削減と高効率処理

本技術で提供可能な製品・サービス



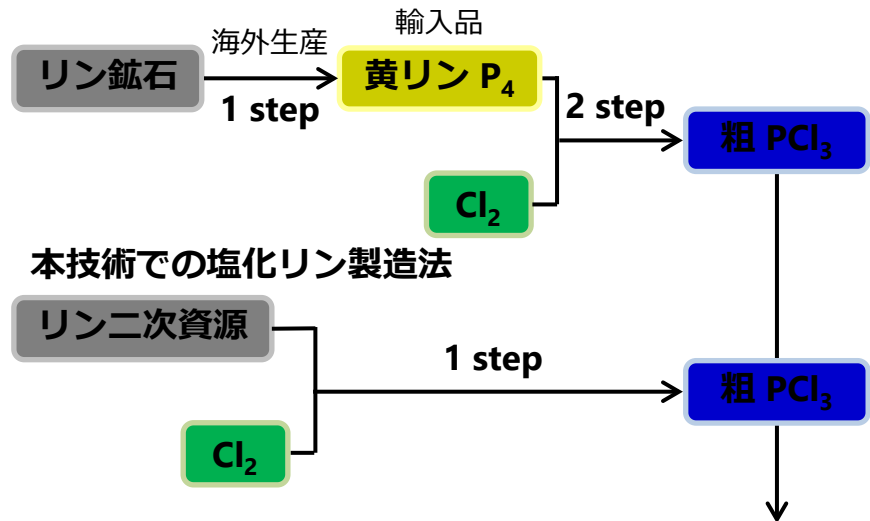
イノベーションインパクト③

日本に輸入されるリンの製品としてのフロー



大竹久夫, リンのはなし: 生命現象から資源・環境問題まで, 朝倉書店

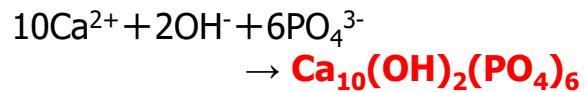
従来の塩化リンの製造法



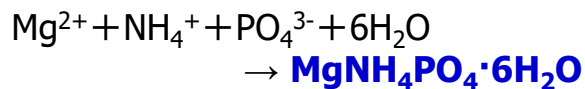
PCl₃、PCl₅、POCl₅、PSCl₅など
燃料電池・触媒・殺虫剤・医薬・難燃剤・農業・抗酸化剤など

下水処理水からの P 回収法

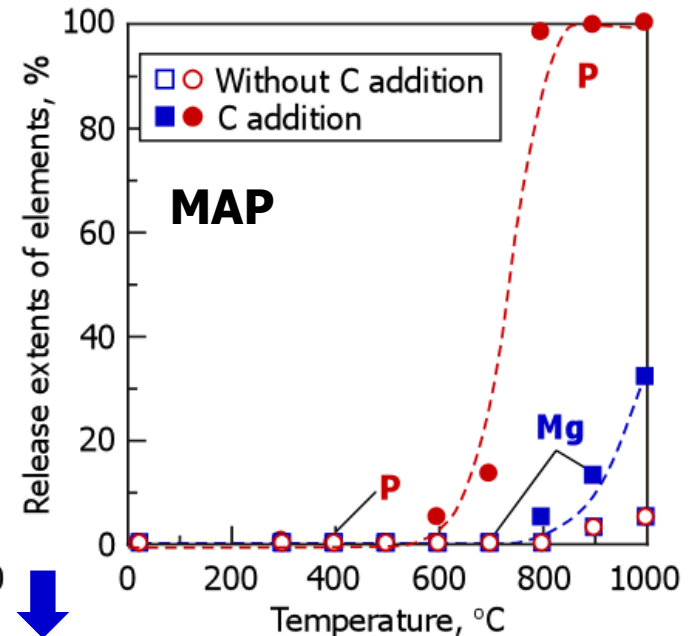
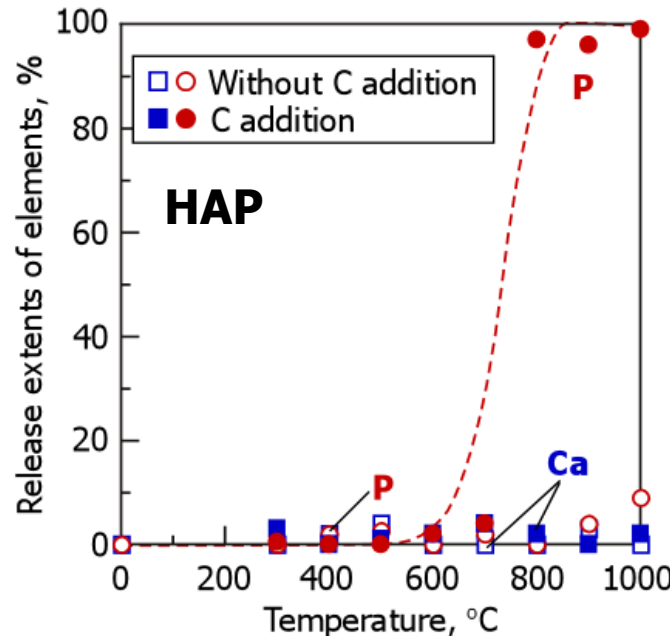
HAP 法



MAP 法



処理コストの観点から不採算性
HAPとMAPの用途は肥料に限定



塩化リンやリン酸の原料として、HAPとMAPの高付加価値化になり得る

想定される用途

- 製鋼スラグ・鶏糞・HAP・MAP・下水汚泥・下水汚泥焼却灰等に含まれるリンを選択的に分離することが出来る。
- 塩化リンの用途としては、燃料電池・触媒・殺虫剤・難燃剤・農薬等が挙げられ、また、水溶解でリン酸としても回収できる。
- リンは、プラネタリー・バウンダリーで最もリスクの高い元素の一つであるため、本法は地球規模での環境保全にも貢献できる。

実用化に向けた課題

- 基礎的技術の多くは開発済み。しかし、炭化処理が重要な鶏糞や下水汚泥ではエネルギー自立式炭化炉の設計原理の検討が必要。
- リンと同時に揮発放出される微量元素を取り除くための冷却堆積法の最適化が必要。
- リン回収後の固体残渣の有効利用法（炭素は装置の熱源、塩素はプロセス内にて循環利用、残りの固体はセメント原料など）の確立。

企業への期待

- 未解決のエネルギー自立式炭化炉に関しては、急速加熱技術により増大する揮発分（ガスやタール）の燃焼で解決できると考えている。
- 基礎技術は大学から提供できるため、リンの再資源化プロセスの開発に意欲があり、かつ、自ら事業を展開できる方との共研を希望する。
- また、炭化炉・塩素化処理装置・ガス化炉・水熱処理装置に関する技術（大型化など）を持っている企業との連携を希望する。

本技術に関する知的財産権

- **発明の名称** : リンを回収する方法、及び鉄原子を除去する方法
- **出願番号** : 特願2023-005999
- **出願人** : 国立大学法人北海道大学
- **発明者** : 坪内直人、望月友貴

本技術に関する情報

① 研究室ホームページ

<https://chemeng-hokudai.jp/>

② 北海道大学研究シーズ集

<https://seeds.mcip.hokudai.ac.jp/jp/view/401/>

お問い合わせ先

北海道大学

産学・地域協働推進機構

産学協働マネージャー

太田 紀子

産学・地域協働推進機構ワンストップ窓口

<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>