

平成 24 年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業

総合研究報告書

未利用リン資源の有効活用に向けたリン資源循環モデル開発

(K2404)K2307, K22001

平成 25 年 3 月

(代表研究者) 国立大学法人 東北大学 松 八 重 一 代

・補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 22 年度～平成 24 年度）

・所管 環境省

・国庫補助金 34,480,800 円

・研究課題名

未利用リン資源の有効活用に向けたリン資源循環モデル開発

・研究期間 平成 22 年 4 月 1 日 ～ 平成 25 年 3 月 31 日

・代表研究者名 松八重一代（東北大学）

・共同研究者名

平木岳人（東北大学）

長坂徹也（東北大学）

中島謙一（独立行政法人国立環境研究所）、

廣田 憲之（独立行政法人物質・材料研究機構）、

大竹久夫（大阪大学）、

後藤逸男（東京農業大学）、

杉山 茂（徳島大学）

久保裕也（福岡工業大学）

目次

総合研究報告書概要	i
研究成果報告書 本文	
1. 未利用リン資源の有効活用に向けたリン資源循環モデル開発にむけて	1
1.1 研究の目的と意義	1
1.2 本報告書の構成	1
2. 化学工業部門におけるリンのマテリアルフロー分析	2
2.1 はじめに	2
2.2 化学工業部門のマテリアルフローおよびリン	3
3. リン資源循環モデル IPCIO Model の整備	7
3.1 産業連関表の構造と産業連関分析の手法論	7
3.2 IPCIO データベースの構築	9
3.3 循環シナリオの設定と波及効果分析	23
3.4 結論と考察	31
4. リンの資源循環を目的とした技術開発とインベントリデータの構築	33
4.1 未利用資源からの回収リンの肥料への活用	33
4.2 スラッグからのリン回収に対する基礎研究 -回分式およびカラム通水式操作によるスラッグからのリンの回収技術の開発-	43
4.3 下水処理施設等におけるリンフロー解析プログラムの開発	50
4.4 超伝導磁気分離技術を用いた未利用リン資源の回収に関する検討	59
5. リン資源およびリン含有製品の国際サプライチェーン分析	69
5.1 はじめに	69
5.2 手法	69
5.2 結果	70
6. 研究発表	73
論文発表	
学会等発表	
研究概要図	80
英文概要	81

研究成果の概要

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

- ・ **研究課題名** 未利用リン資源の有効活用に向けたリン資源循環モデル開発
- ・ **研究番号** (K2404) K2307, K22001

- ・ **国庫補助金精算所要額** (円) 34,480,800 円 (複数年度の総計)

- ・ **研究期間** (西暦) 2010.4-2013.3

- ・ **研究代表者名** 松八重一代 (東北大学)

- ・ **研究分担者名** 平木岳人 (東北大学)、長坂徹也 (東北大学)、
中島謙一 (独立行政法人国立環境研究所)、廣田 憲之 (独立行政法人物質・材料研究機構)、大竹久夫 (大阪大学)、後藤逸男 (東京農業大学)、杉山 茂 (徳島大学)、
久保裕也 (福岡工業大学)

・ 研究目的

世界的な食料需要増大、バイオ燃料生産増を受けて、リン資源の需給逼迫が懸念されているが、下水汚泥や鉄鋼スラグ中にリンが含まれることは知られている。このような未利用のリン資源を有効に活用するためには、リンが具体的にどのような形状でどの程度社会に流通し、活用され、廃棄物中に含まれるリンがどの程度発生し、また、どのような手段によって資源としての再活用が可能かを明らかにすることが必要である。

このようなことから、本研究では第一に、リンの形態別、純度別物質フローを整備することを目的とする。第二に、未利用リンの回収、再資源化技術について、それぞれ何がどのような形状・純度で回収可能で、どのために必要な資源・エネルギーはどの程度なのか調査を行う。最後にリン資源循環分析用 IPCIO モデルを用いたシナリオ分析を行うことで、リン資源に関わる廃棄物・資源管理戦略について検討することを目的とする。

・ 研究方法

本研究は、①リン資源に関するマテリアルフロー分析 (MFA)、及び②リン関連財の生産ならびに未利用リン資源の回収に関わる LCA と③モデルを用いたシナリオ分析で構成される。

① リンの MFA

経済活動に投入されるリン資源をリン酸、黄リン、赤リン、高純度赤リン等に分類してマテリアルフローを整備すると同時に、経済活動から排出される未利用リンについても排水、家畜糞尿、スラグ等について、その回収可能性を考慮しつつ発生量と状態を明らかにした。また輸入作物の背後にある、生産段階で投入されたリンを考慮したバーチャルリンフロー解析を行うことで、ライフサイクル視点から見た日本国内の食料需要を支えるリン鉱石需要量を明らかにした。

② リン関連財の生産とリンの回収、アップグレードに関わる LCA

リンの需要は半導体部門における高純度赤リンから肥料用途のリン酸までその形態、純度によって幅広い。肥料、農薬、化合物半導体原料等のリン関連財の生産に関わるインベントリ分析を行い、再資源化物を用いる可能性がどれほどあるのか、導入に関わる課題について検討を行った。さらに酸洗浄、微生物を用いたハイドロキシアパタイト晶析法、磁気分離等の未利用リン資源の回収に関わるインベントリ分析を行った。

用途によっては、鉱石から不純物、重金属類を除去・精製して生産を行うプロセスよりも、汚泥やスラグといった廃棄物に含有される未利用リン資源をアップグレードする方が資源・エネルギー投入が少なく済む場合もある。ここでは回収ターゲットとその用途別に、未利用リン資源の回収・アップグレードに関わるインベントリ分析を行い、③の資源循環分析モデルに接続してシナリオ分析を行った。

③ リン資源循環分析用 IPCIO モデルを用いたシナリオ分析

本年度は昨年度整備した 2005 年の日本におけるリンのマテリアルフローを基礎として (Fig. 2)、リン資源循環分析用統合モデル (Integrated Phosphorus Cycle Input Output Model: IPCIO model) を整備した。IPCIO のモデル構築の流れを Fig. 3 に示す。IPCIO は、産業連関表の行列をベースとする。既存の産業連関表は金額ベースで記述されているが、本研究では国内のリンのマテリアルフロー分析の結果を利用し、リン関連財に関して産業連関表の部門の拡張と物量化を行い、国内のリンの二次資源ポテンシャルを抽出すると共に、リンの循環利用によるリン関連財の需給への影響を定量的に考察した。

④ リンの国際フローネットワーク解析

さらにリン資源循環促進の先にある国際的なリン資源保全にどの程度、循環技術導入が寄与するのかを検討するためにリンの国際フロー解析を行った。中島 (NIES) 松八重 (東北大) は 231 カ国を対象として、国際貿易統計 BACI (Base pour l'Analyse du Commerce International)(CEPII) より、各国間の品目別国別貿易データ(バイオマス系:256 品目、非バイオマス系:51 品目)を抽出すると共に、品目別の含有量を乗じることによりリンの地域間移動量等 ((a)リン総輸出入量、(b)品目別リン輸出入量、(c) 国別リン生産量・輸出入量、(d) 国別リン消費量) の推計・解析を行った。

・結果と考察

未利用リンの回収、再資源化技術について、排水処理設備における投入資源・エネルギー量と回収リン量に関するインベントリ解析を進めた。

回収リンの肥効について、今年度は後藤（東京農大）により有害元素含有量が低い下水灰を対象に、従来の実用化技術に比べて簡易な処理のみで、どの程度リン酸資材として利用できるかを検討した (Fig. 1)。モルデナイトを主体とする天然ゼオライト粉末とクエン酸あるいはクエン酸発酵廃液を一定の割合 (0~25%) で混合・乾燥した資材に全 P205 22.5%、Cd 4mg/kg の G 市下水灰を 1 : 1 の割合で混合し、ディスクペレッターにより 3.0×7.0mm に成型した。可給態リン酸を著しく欠く未耕地多腐植質黒ボク土にこの資材を P205 として 0.7g 施用して、1/5000a ワグネルポットでチンゲンサイを栽培した。対照リン酸肥料として、過石と下水灰から回収したリン酸カルシウムを供試した。下水灰単独区では、無リン酸区と同程度の生育でリン酸利用率も 1% であったが、ゼオライトのみ (クエン酸 0%) の混和により生育が増進し、リン酸利用率が 3.5% に上昇した。さらに、クエン酸添加ゼオライトを混合することにより、著しい生育増進とリン酸利用率向上が認められた。特に、クエン酸 8.5~25% 混和区では過石区と同等あるいはそれを上回る結果となった。また、全てのクエン酸・ゼオライト混和区でリン酸カルシウム区よりもはるかに良好なリン酸肥効を示した。チンゲンサイ現物当たりの Cd は、下水灰単独区の 0.12mg/kg に対して、ゼオライトのみ (クエン酸 0%) 混和区で 0.04mg/kg、クエン酸・ゼオライト混和区で 0.03mg/kg 以下となった。以上の結果より、下水灰にクエン酸とゼオライトを混合・成型するのみで、リン酸の肥効を著しく高め、かつ Cd 含有量を軽減させることができた。

未利用リンの回収技術インベントリ調査として、今年度は杉山（徳島大）により化学プラントから排出されるスラグ（化学スラグ）に多くのリンが含まれていることに着目し、化学スラグを湿式処理に関する調査が行われた。ここではリンとともに湿式処理による主要溶出成分である鉄 (Fe³⁺) およびアルミニウム (Al³⁺) カチオンをカルシウム水酸アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂: CaHAp) を回収剤として用いて分離-回収する検討を行った。化学スラグを 1M 硝酸に溶解させ、濾別した。濾液は ICP-AES により、また固体は乾燥後 XRF により元素分析を行った。湿式処理では、リンとともに Fe³⁺ や Al³⁺ も溶出するため、これらの水溶性カチオンを分離する必要がある。それで、溶解-沈殿機構で多くの水溶性カチオンを分離-回収することが知られている CaHAp によってこれらのカチオンの分離-回収実験を行った。その結果、pH=1.4~1.5、0.5 mmol の Fe³⁺ を含む溶液に CaHAp を 0.4 g 投入すると、2 時間後には、Fe³⁺ は完全に分離-回収された。この能力は、化学スラグから溶出される主構成イオン種が処理水中に共存しても低下しなかった。一方、Al³⁺ の CaHAp による分離-回収の場合、上記の Fe³⁺ に比較すると 25% 程度の分離-回収効率であった。溶解-沈殿機構では、CaHAp の溶解で生ずるリン酸イオンが、水溶性カチオンと反応し、難溶性リン酸化合物として分離-回収されるが、Al³⁺ とリン酸イオンとの反応が遅いため、上記のような結果となったと考えられる。上記の結果、化学スラグを脱リンスラグと同様にリン鉱石に代わる新たな

なリン資源として期待できることが示すことができた。脱リンスラグや化学スラグのような未利用資源は他にも多く存在すると考えられ、さらなる資源開発への可能性を示した。

また IPCIO モデルを用いたシナリオ分析において排水処理に関わるインベントリデータは重要不可欠である (Fig. 3, Fig. 4)。このインベントリデータの収集として大竹ら (大阪大) によって下水処理施設における水処理および汚泥処理フロー調査が行われた。W水処理センター全体および MAP 法処理装置のフローシートをもとに、施設内におけるリンの物質収支計算の基礎となるマテリアルフローを、昨年度に開発したリンフロー解析プログラムを用いて作成した。平成 21 年度の W水処理センター運転実績データから、当下水処理施設各工程における流入流出水量と全リン濃度のデータを抜き出し、分岐のある工程についてリンの分配率を推定した。W水処理センターへの流入水量および流入水中の全リン濃度のデータおよび分岐工程におけるリンの分配率を用い解が収束するまで繰返し計算を行って、W水処理センターにおけるリンフローを求めた。W水処理センターでは、汚泥消化槽脱離液から MAP 法によるリン回収を行っているが、リンの流入量 111kg/日に対して、MAP 法によるリンの回収量はわずかに 7.1kg/日 (回収率 6.4%) であることがわかった。回収されなかったリンは、放流水に 7.5 kg/日、脱水ケーキに 95.8 kg/日の速度で排出されていると推算された。

これまでに得られたリンのマテリアルフローデータならびに、リン資源回収・循環のインベントリデータをもとに作成したリン資源循環分析用統合産業連関モデル (Integrated Phosphorus Cycle Input Output Model: IPCIO model) を整備、これを下にリン資源循環のシナリオ分析を行った (Fig. 5, Fig. 6)。リンの需給に関する 4 つの産業部門の生産額の増加に伴う、リンの新規投入量と、製品中のリンの含有量を計算した結果、米の生産 100 万円のために、主に湿式リン酸由来の肥料として 10kg のリンが必要である一方、工業製品中のリンの由来は、主に高純度な乾式リン酸や黄リンであることを定量的に示した。また、石鹼・洗剤は主原料として界面活性剤を多く含むために、製造に必要なリン量と含有量も大きくなる一方、飲食サービスや乗用車は付加価値が大きいため、単位生産額あたりのリン量が少なくなっていることが示された。さらにいくつかのリン回収・リサイクル技術に関して、その波及効果を推定した。

リンの国際フロー解析により、2005 年における世界全体での貿易に伴うリン総移動量は約 2,015 万トン (バイオマス系品目: 304 万トン、非バイオマス系品目: 1,710 万トン) であると得られた。カテゴリ別では肥料(37.1%)が最も多く、リン鉱石(24.2%)、工業(18.1%)、食料(10.7%)と続き、これら 4 つのカテゴリが全体に占める割合は約 9 割を占めると得られた。また、リンの輸出入量および生産量の推計結果より、リン鉱石の一部の産出国によるリン資源の囲い込みの現状、更には、世界の数か国において、リンの約 6 割が集中的に消費されている構造が明らかとなった。

・環境政策への貢献

リンのマテリアルフロー解析により我が国のリンフローのうち最も大きな需要は肥料を介した農業部門にあり、土壌蓄積量は無視できない量であることから、土壌診断等をすすめる効率的な施肥によるリン利用の効率化を図る必要があることが明らかになった。また鉄鋼スラグを介して拡散するリンの量は我が国が輸入しているリン鉱石中のリン量に匹敵するものであり、回収・資源化技術イノベーション牽引が必要とされることが示された。

さらにリンの質に着目すると、化学工業部門を通じて供給される肥料用途以外のリンの主な行先は金属表面処理（27%）、食品添加物（21%）、界面活性剤（12%）である。純度を要求されるこれらの用途に向かう乾式リン酸の生産には黄リンが必須であるにも関わらず、国内に黄リン酸生産拠点は無く、9割以上を中国に依存している。黄リン生産の欠落は重大な資源調達リスクになりうることから、戦略的な産業育成が望まれることが示唆される。

未利用リン資源をそれぞれ土壌、排水、製鋼スラグに着目して考察をすると以下の知見が得られた。

- リン酸が多量に蓄積した農耕地では、長年にわたり無リン酸あるいはリン酸大幅削減栽培が可能であること、完熟牛ふん堆肥や下水汚泥焼却灰から回収したリン酸資材が化学肥料に匹敵する肥効を示す。
- 農耕地中に蓄積したリン酸あるいは国内産未利用資源を有効活用することにより、リン酸肥料の削減効果あるいは代替資源効果が大いに期待できる。ただし、そのためには、農家のリン酸施肥意識改革や土壌診断分析に基づいた施肥設計実践のための啓発が不可欠である。
- 施肥試験を行った結果、製鋼スラグのうち、脱リンスラグをリン酸肥料、転炉スラグを土壌酸性改良資材として併用した結果、既存のリン酸肥料に匹敵するリン酸の肥効を示しており、有望なリサイクルリン酸資源である。
- 下水処理施設はすでにリンが濃化した状態で汚泥が集積するインフラは整っていることから、リン資源のリサイクルは、技術的に実現性が高く大きな社会的貢献が期待できる事業分野であるが、コスト高などの理由で未だ実現するには至っていない。
- 全国の下水处理場でリンフローに関するデータの統一的収集・蓄積を進め、プログラム上で様々なリン回収プロセスの導入効果を見積もり、実現可能な個所については速やかにリン資源の有効活用に向けた下水インフラを整えるべきである。
- 脱リンスラグからのリンの溶出を検討した結果、硝酸濃度が 1.0 mol/L で 4 h 処理するとスラグの約 90 %程度を溶出できることを確認した。
- 酸溶出によるリン回収後の沈殿物の大部分はリン酸カルシウムとリン酸マンガンから形成されていると考えており、沈殿物をリン鉱石の主成分であるリン酸カルシウムの純度を高めることが今後の課題
- 超伝導磁気分離によるリン回収は、リン回収後の残渣物を鉄鋼業の上工程で再資源化できるメリットがある。しかしながら実プロセスにおけるリンの分離・濃縮のためには鉄鋼

業におけるスラグ中のリン濃縮相制御等の技術的な協力が必須である。

また産業連関モデルとリンのマテリアルフロー分析を基盤としたリン資源循環モデル(Integrated Phosphorus Cycle Input-Output model : IPCIO)を用いることで、サプライチェーンを通じたリン関連財の需給を定量評価可能にし、以下の知見を得た。

- サプライチェーンを通じた黄リン需要を推計した結果、石けん・合成洗剤や染色は経済活動単位あたりの黄リン需要が大きいプロセスであることがわかった。
 - 最終財生産に着目すると、複写機や自動車産業等が単位あたりの需要量が大きな産業として挙げられ、これらの産業はリン需要量そのものは小さいものの、黄リン消費においては重要なステークホルダーであることが示された。
- さらに貿易を介した国際フローを明らかにし、以下の知見を得た。
- 黄磷として知られるリン(HS 280470)については、HHI は 0.27 と比較的高い集中傾向にあり、約 9 割を中国に依存している。
 - めっき工程の脱脂処理等において必要不可欠な原料であり、素材製造の観点からもリン資源の安定的な確保のための資源戦略の必要性がある。

・研究成果の実現可能性

本研究プロジェクトの大きな貢献はサプライチェーンを通じたリン資源フロー解析を可能とするモデルを提案したことである。本モデルはただちに政策立案に役立てることが可能であり、結果の正確性については MFA データの正確性に依存する。今後、リンを利用する各産業の需要量と化合物の形態をさらに精査することで不確実性を減らすことができる。また未利用リン資源を有効活用するための技術についても検討を行った結果、土壌中に蓄積したリン酸あるいは製鋼スラグ・下水汚泥を有効活用することにより、リン酸肥料の削減が可能である。ただし、そのためには、農家のリン酸施肥意識改革や土壌診断分析に基づいた施肥設計実践のための啓発が不可欠である。

・結論

マテリアルフロー分析の結果、我が国において未利用リン資源として排水、畜産糞、鉄鋼スラグ、メッキスラッジ等が重要であることが示され、質の観点から見ると化学工業部門から排出される廃棄物を高純度で回収再利用することが有用であることが推察された。

さらにサプライチェーンを通じた黄リン需要を推計した結果、石けん・合成洗剤や染色は経済活動単位あたりの黄リン需要が大きいプロセスであることがわかった。最終財生産に着目すると、複写機や自動車産業等が単位あたりの需要量が大きな産業として挙げられ、これらの産業はリン需要量そのものは小さいものの、黄リン消費においては重要なステークホルダーであることが示された。黄リンは国内にその生産拠点が無く、9 割以上を中国か

らの輸入に依存している。自動車産業は我が国の重要な産業であり、その中間プロセスである金属表面処理に要する黄リンの供給が、サプライチェーン寸断リスクになりうるということがわかった。

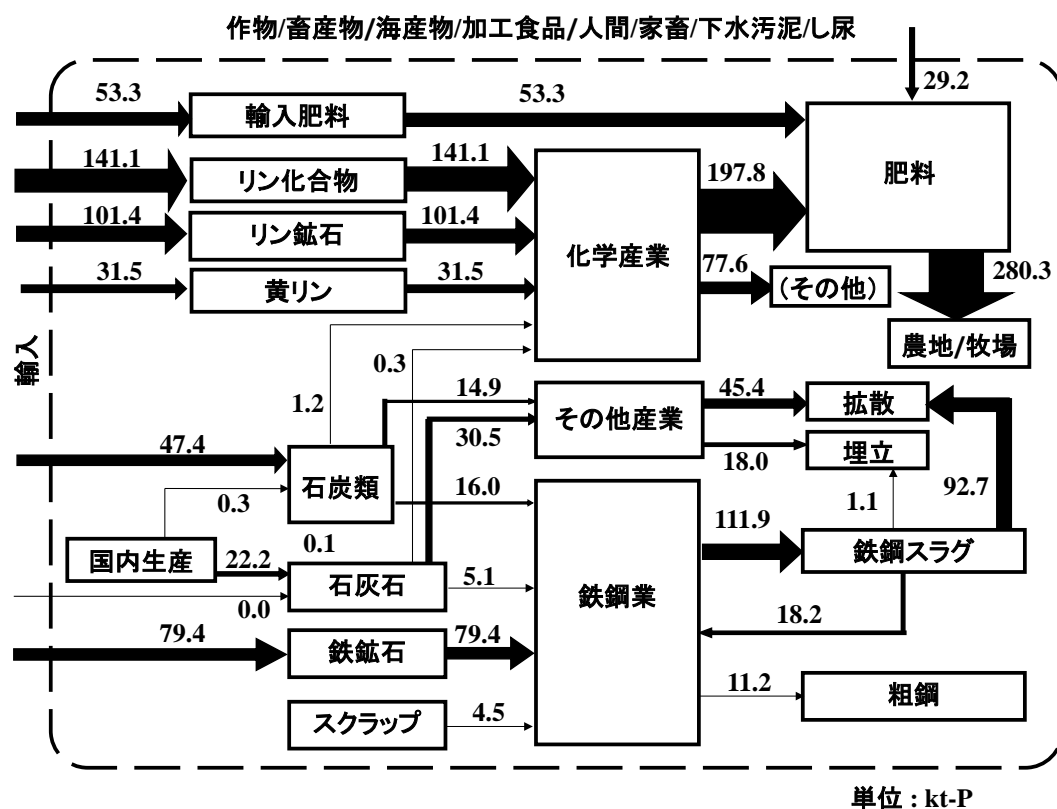


Fig.1 我が国の産業部門におけるリンのマテリアルフロー

化学工業部門におけるリンのマテリアルフロー解析

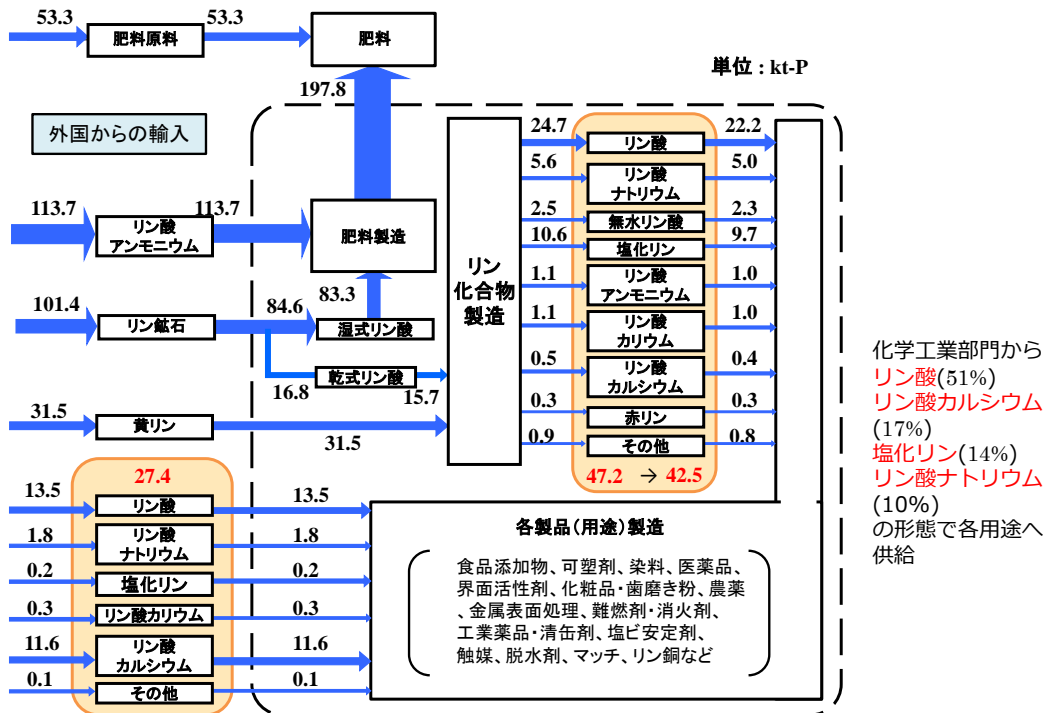


Fig.2 化学工業部門におけるリンのマテリアルフロー分析

③産業連関分析による社会全体への波及効果分析

	リン関連財(物量)	リン関連財(金額)	非リン関連財(金額)	最終需要	輸入	国内生産
リン関連財(物量・t)	V_{PP}	V_{PM}	V_{PN}	F_P	I_P	X_P
リン関連財(金額・百万円)	V_{MP}	V_{MM}	V_{MN}	F_M	I_M	X_M
非リン関連財(金額・百万円)	V_{NP}	V_{NM}	V_{NN}	F_N	I_N	X_N

①産業連関表を拡張し、二次資源ポテンシャルを抽出

リン1tを回収するのに要するエネルギーと原料	回収技術				
	磁気分離	MAP法	Heat phos法	蒸発分離	...
投入エネルギー	石炭 t				
	石油 t				
	天然ガス k&				
	電力 kw				
	...				
CO ₂ 発生量	t				
二次資源ターゲット	家畜糞尿 t				
	鉄鋼スラグ t				
	下水汚泥 t				
	化学工業副産物 t				
	...				
リン回収量	t				

②回収技術の原単位表を用いて、循環利用による一次的な影響を計算

Fig.3 IPCIO の概念図

リンの二次資源の回収技術の原単位表

			回収技術							
			施肥量の調整	鶏糞炭化処理	磁気分離	HAP法	MAP法	焼却灰アルカリ溶出	Heatphos法	焼却灰還元溶融
回収リン1tあたり	リン1t回収に要する二次資源(t-P)	肥料	1							
		鶏糞		1.43						
		鉄鋼スラグ			1.61					
		排水				1.25	1.1			
		下水汚泥						2.22	2.86	1.47
	リン回収率	1	0.70	0.62	0.80	0.91	0.45	0.35	0.68	
	リン1t回収に要する新規投入(百万円)	電力		0.250	0.040	0.058	0.058	0.117	0.259	0.270
		薬剤費		0.022		0.219	0.244	0.283	0.546	
		燃料		0.165						0.035
		その他原料		0.011	0.003					
合計	0.000	0.448	0.043	0.277	0.302	0.400	0.806	0.305		
			回収技術							
			施肥量の調整	鶏糞炭化処理	磁気分離	HAP法	MAP法	焼却灰アルカリ溶出	Heatphos法	焼却灰還元溶融
想定シナリオ回収リンあたり	投入する二次資源(t-P)	肥料	0							
		鶏糞		21160						
		鉄鋼スラグ			0					
		排水				0	0			
		下水汚泥						0	18507	18507
	リン回収率	1	0.70	0.62	0.80	0.91	0.45	0.35	0.68	
	必要新規投入量(百万円)	電力	0	3688	0	0	0	0	1679	3400
		薬剤費	0	323	0	0	0	0	3539	0
		燃料	0	2436	0	0	0	0	0	435
		その他原料	0	158	0	0	0	0	0	0
合計	0	6605	0	0	0	0	5218	3836		
リン回収量(t-P)	0	14747	0	0	0	0	6477	12585		
回収形態	施肥の減量	肥料原料	肥料原料	肥料原料	肥料原料	肥料原料	肥料原料	バイオリン	錳石	黄リン

Fig.4 リン二次資源回収技術のエネルギー資源投入原単位

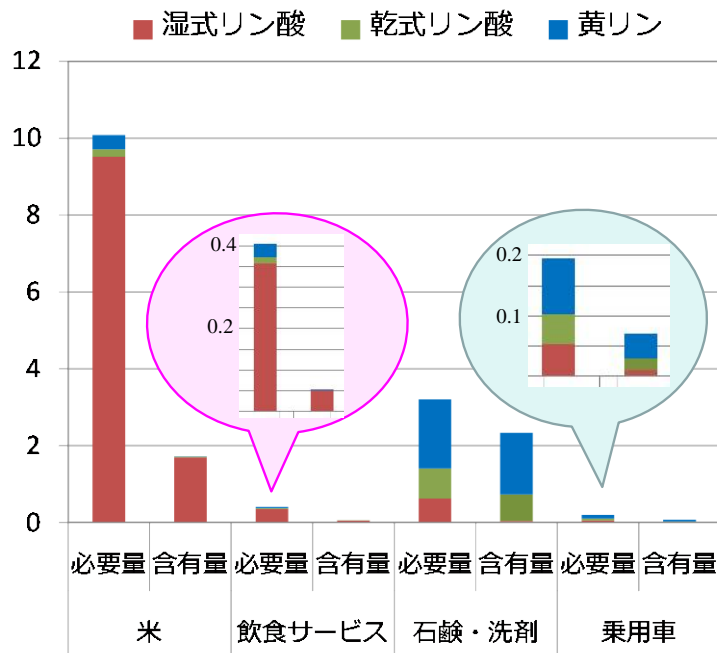


Fig.5 IPCIO による 100 万円の生産活動に伴うリン資源需要

		シナリオ①	シナリオ②	シナリオ③	シナリオ④	シナリオ⑤	シナリオ⑥
		施肥量の調整	鶏糞の炭化処理	スラグの磁気分離	排水からのHAP法	パイオリン 鉱石回収	黄リンと して回収
リン 関連財 (t-P)	リン鉱石	-41666.2	-6420.8	-8916.5	-4349.5	-6468.4	0.1
	リン酸質肥料	-18120.2	-3.6	-6.2	2.3	8.7	0.1
	複合肥料	-24791.3	-4.9	-8.5	3.2	12.0	0.2
	湿式リン酸	-40574.4	-6240.3	-8665.8	-4227.2	8.6	0.1
	黄リン	-2.0	0.0	0.0	0.0	0.1	-12584.5
	リン酸アンモニウム	-398.0	-71.9	-99.9	-48.7	0.1	0.0
	排水・下水汚泥	0.0	0.0	0.0	10000.0	-3728.7	2378.4
各産業 部門 (百万円)	その他の無機化学工業製品	-4306.4	153.8	-138.7	1644.4	2766.9	0.9
	石油製品	-4417.4	2238.8	-47.4	55.1	185.4	524.5
	事業用電力	-2061.1	3835.6	804.8	625.1	1825.8	3555.6
	工業用水・上下水道等	-140.4	186.4	-3.0	2.4	8.4	5.1
回収自体に必要なコスト (百万円)		0.0	6605.0	874.0	2770.0	5218.0	3836.0

Fig.6 IPCIO によって推定された各シナリオの波及効果

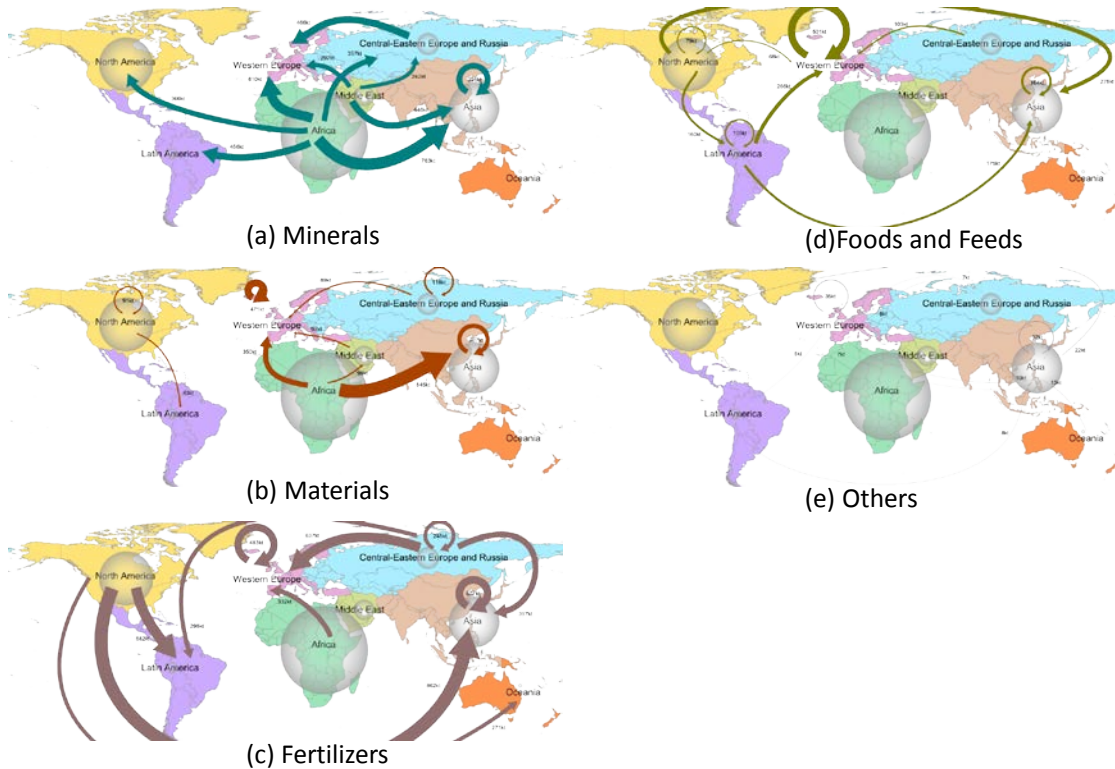


Fig.7 品目分類別の貿易に伴うリンの国際移動量 (P 純分、2005 年)

研究成果報告書

1. 未利用リン資源の有効活用に向けたリン資源循環モデル開発にむけて

東北大学 松八重 一代

1.1 研究の目的と意義

世界的な食料需要増大、バイオ燃料生産増を受けて、リン資源の需給逼迫が懸念されているが、下水汚泥や鉄鋼スラグ中にリンが含まれることは知られている。未利用のリン資源を有効に活用するためには、リンが具体的にどのような形状でどの程度社会に流通し、活用され、廃棄物中に含まれるリンがどの程度発生し、また、どのような手段によって資源としての再活用が可能かを明らかにすることが必要である。本研究では第一に、リンの形態別、純度別物質フローを整備することを目的とする。第二に、未利用リンの回収、再資源化技術について、それぞれ何がどのような形状・純度で回収可能で、どのために必要な資源・エネルギーはどの程度なのか調査を行い、最後にリン資源循環分析用 WIO-MFA モデルを用いたシナリオ分析を行うことで、リン資源に関わる廃棄物・資源管理戦略について検討することを目的としている。

1.2 本報告書の構成

本報告書の構成は以下の通りである。はじめに本プロジェクトは我が国のリンのマテリアルフロー解析を通じ、どれほどのリン資源が用いられているのか、質と量の観点から議論を行う（第2章）。リンの国内フローの中で回収、再資源化の受け入れ先として重要な位置づけにある化学工業部門におけるリンのフローの精緻化を図り、本プロジェクトの目標であるリン資源循環分析モデル(Integrated Phosphorus Cycle Input Output model: IPCIO model)の提案を行い、さらに IPCIO モデルの提案とそれを用いた各種シナリオ分析を行った（3章）。第4章では IPCIO を整備するにあたり、IPCIO の基礎データとなる未利用リン資源の活用に関わる根拠・インベントリデータの整備について解説を行う。4-1 では農業生産における肥料代替として用いた際にどのような施肥効果が得られるのかについて東京農業大学 後藤が解析を行った。また 4-2 ではリンの国内フローにおいて排水中のリンは大きな回収ポテンシャルを持っているが、河川や下水処理施設からのリン回収に関わる技術インベントリ解析について大阪大 大竹が報告を行っている。4-3 では化学工業ならびに鉄鋼業から排出されるスラグ中のリンの回収技術開発進捗について実験をふまえた報告を行っている。さらに 4-4 においては未利用リン資源からの回収技術の一つの有力候補と考えられる超伝導磁気分離について、その適用の可能性を物質・材料研究機構の廣田が検討を行った。4章における研究報告は IPCIO データベースを作成する上で、それぞれ農業分野における肥料の歩留まりデータ、リン回収技術シナリオ作成の上でのインベントリデータとして組み込まれている。またリン資源のほぼ全量を海外に依存する我が国において、貿易統計に基づく多地域多国間のリンの国際マテリアルフローについて、国立環境研究所 中島が報告を行った（5章）。最後に本研究グループの今年度の研究発表実績を示す。

2. 化学工業部門におけるリンのマテリアルフロー分析

東北大学 松八重一代・梶山純・平木岳人・長坂徹也

2.1 はじめに

資源の有効利用や循環利用を図るにあたっては、現状の経済システム内の各産業部門における需給関係、あるいは物質フローを把握しておくことが重要である。それらの把握によって、回収可能・循環利用可能な二次資源ポテンシャルの量やその利用方法・利用先について定量的な考察を行うことができるようになる。また本研究においては前章で示したように、リンの関連財に関して、既存の産業連関表の部門の拡張や、値の物量ベースへの変換を行うので、そのためのデータとして、各産業部門間の需給関係を物量ベースで把握する必要がある。

その評価手法の1つがマテリアルフロー分析(MFA)であり、例えば石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)は46元素(平成22年度レポート時)のマテリアルフローチャートを毎年作成・公表している¹⁾。しかし、これらのマテリアルフローは資源を利用する動脈部門側は詳細に表現されているが、廃棄物や副生物等の静脈部門側の経路に関しては不足しているものが多い。それは認識不足ではなく、動脈側では統計や工業規格等から比較的容易に原料や製品のフローを推計できるのに対して、静脈側ではこれらの資源は経済ベースに乗らず、他の物質や製品の随伴成分として移動するため、明確なデータを得にくく推計が困難なためである。

リンは工業分野にてリン酸やリン酸塩といったリン濃度の高い状態で存在するものもあるものの、社会全体で見ればリンは他の物質や製品に随伴して濃度が比較的薄い状態で流通しており、供給ルートも多岐にわたり拡散性が強い元素である。そのため前述した様な理由により、国内に限定してもリンのマテリアルフローを正確に把握することは容易ではない。本研究では、これまで農業分野に限らず、海外からの輸入を含めた国内の経済活動全体を対象としたリンのマテリアルフロー分析を行ってきた。

産業分野全体のフローを図1に示す。産業分野におけるリンの起源は、鉱物資源やリン化合物などの半製品・原料の輸入である。産業分野においてリン製品の製造に用いられる原料としてはリン鉱石やリン化合物に限られるが、実際は石炭や石灰石、鉄鉱石といった鉱物資源に付随して輸入・使用されるリンの量も大きく(輸入量 126.6kt、国内生産 20.9kt)、それらの量は全量輸入に頼るリン鉱石中に含まれるリンの量(101.4kt)をも上回る。このように産業部門においては、リンそのものの利用を目的としていない鉱物資源中にも多くのリンが含有されており、それらの多くは鉄鋼スラグや石炭灰などの副産物を介し、道路の舗装材料やセメントといった土木・建設材として環境中に拡散し、リン資源としては利用されていないことが分かった。

特にその鉄鋼スラグ中に含まれるリンの量は、111.9kt とリン鉱石の輸入量に匹敵する量であり、産業分野における流出フローの中で、肥料製造の次に大きな値を示してい

る。また、化学工業部門に流入するリンの7割程度(197.8kt)は肥料の製造に使用されるが、肥料以外に使用される量も77.6ktと比較的大きな値を示している。本章はこの化学工業部門におけるリンのフローを細分化し、詳細に記述することでリン資源循環モデルの基礎データを作成する。

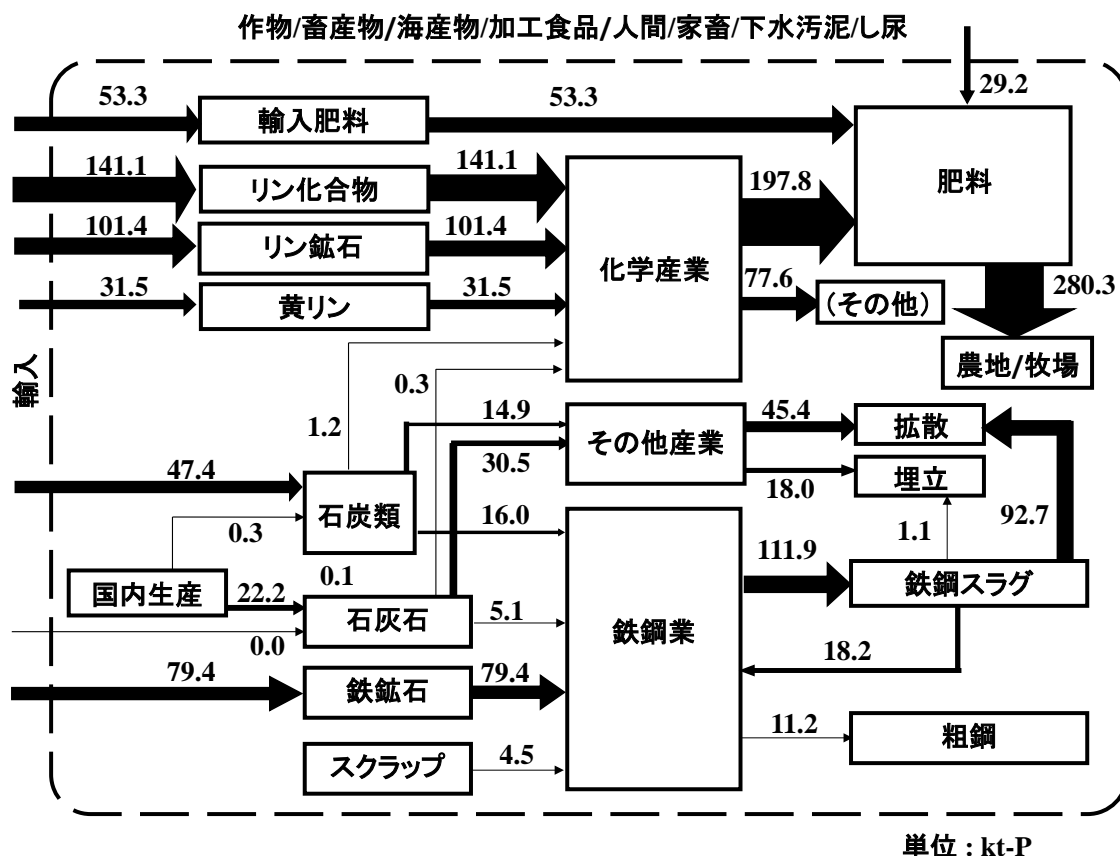


図1 産業部門におけるリンのフロー推計

2.2 化学工業分野のマテリアルフローおよびリン

図1の化学工業部門のフローにおける「その他」への流出とは、主にリン酸やリン酸ナトリウムといったリン化合物であり、リンが微量成分として含まれる食糧や鉄鋼等工業製品と異なり、リンが高い純度で含まれるフローであると言える。しかしそういったリン化合物の生産量やその用途に関してのまとまったデータは日本国内に限っても存在せず、化学工業に流入したリンの行き先と使用量に関しては不透明な状態である。しかし例えば、金属表面処理に使用される無電解ニッケルめっき浴には年間で2011.5tものリンが使われており、そのうち約9割にも及ぶ1816.9tが金属自体には乗らず廃液側に含まれるといった調査結果も存在し2)、リン化合物やその用途中のリン量を推計することは、化学工業分野におけるリンの使われ方を明らかにすると共に、歩留まり落

ちする高濃度な副産物等の新たなリンの二次資源ポテンシャルの評価にも繋がる。

さらに近年は回収したリンを肥料原料としてではなく、黄リンとしてのリンの回収等、高い品質・純度でリンを回収する技術も考案されてきており 2)、そういった高純度な回収リンの再利用先として、化学工業分野で使われるリン化合物がターゲットとなりうる。黄リンの精製には黄リン 1t あたり 14,000kW の電力が必要 3) であることから分かるように、本来、高純度のリン化合物の製造には大きなエネルギーが必要であるため、エネルギー消費の観点から考えても、高い純度でリンを回収・再利用するのは望ましい循環利用法であると言える。なおアルミニウム 1 トンの電解精錬に必要とされる電力は 13000~14000kwh であり、黄リン精錬はこれに匹敵する。実際に、オランダの Thermphos International B.V 社は下水汚泥、工業汚泥、家畜の骨や糞尿からリンを黄リンの形態で回収し、Thermphos 社で製造している黄リン量の 15%を回収黄リンでカバーしている 4)。

以上のような背景から本研究では、高純度のリンについての部門間の需給を明らかにするため、IPCIO の部門分類において各リン化合物とその用途について部門の拡張と、各部門における値の物量化を行うこととし、そのデータを得るために無機薬品 5, 6) や農薬 7) などの統計資料を基に化学工業分野におけるマテリアルフローの細分化を行った。詳細を図 2 に示す。

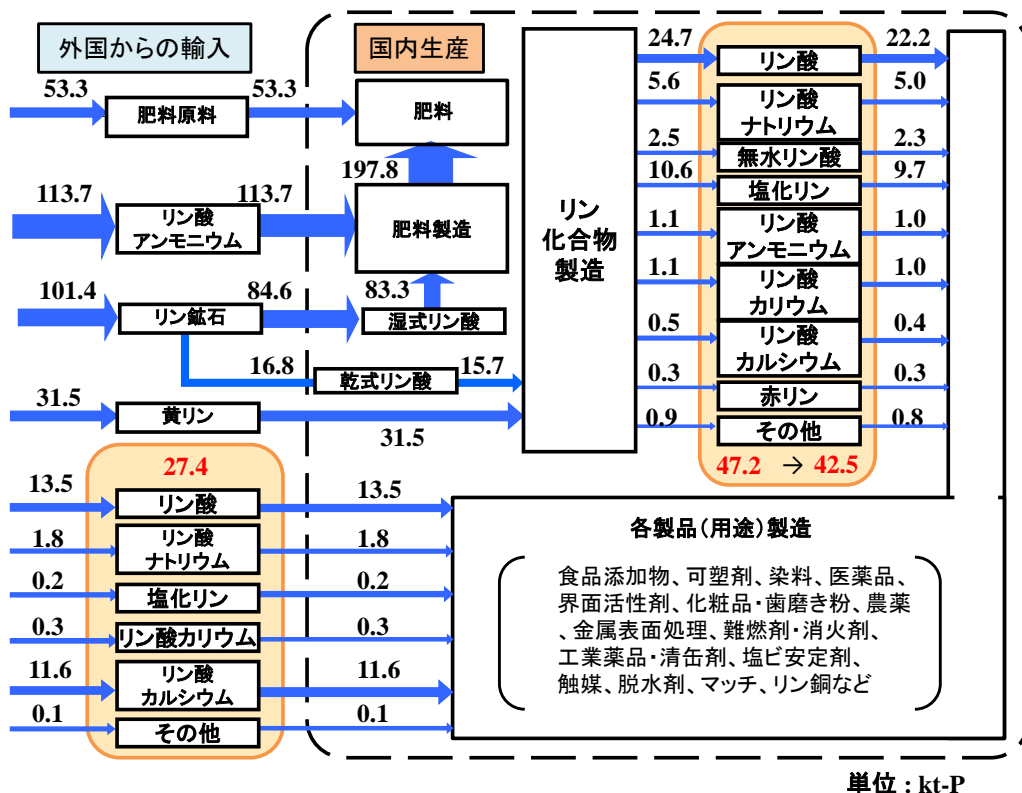


図 2 化学工業部門におけるリンのマテリアルフロー

また各リン化合物の投入量と用途別使用量についても推計を行った。リン酸は工業用途のリン化合物で最も多くの量で使用されており、その主な用途は金属表面処理、界面活性剤であることが分かった。2番目に投入量が多いのはリン酸カルシウムであり、その主な用途は食品添加物であるが、無機薬品データによるリン酸カルシウムの国内生産量は少なく、殆どが輸入によるものである。そのため、国内生産の推計である無機薬品データの用途別生産量の割合を輸入のリン酸カルシウムにも適用する結果となっている。本推計の方法は粗があり、その用途別の使用量に関しては更なる詳細な推計が必要であると思われる。3番目に投入量が多いのは塩化リンであり、その主な用途は、界面活性剤、可塑剤、農薬である。4番目に投入量が多いのはリン酸ナトリウムであり、その主な用途は食品添加物や金属表面処理（無電解ニッケルめっき浴）である。また、「その他の化学最終製品」として計上されているリン酸ナトリウムの用途としては、工業薬品・清缶剤としての利用が大きいと予想される。また、無水リン酸は主に農薬として使用され、「その他の化学最終製品」の中では脱水剤や触媒としての利用が考えられる。リン酸カリウムの主な用途は食品添加物であり、「その他の化学最終製品」の中では、清缶剤や醸造・発酵としての利用が考えられる。リン酸アンモニウムの主な用途は食品添加物であるが、「その他の化学最終製品」に含まれる難燃剤・消火剤や醸造・発酵に使用される量も多いと予想される。赤リンの殆どは「その他化学最終製品」に含まれる難燃剤やマッチに利用されると考えられる。

一方、用途別生産割合の結果を見ると、工業用途として化学工業部門に投入されるリン 69.9kt のうち最も大きな用途は金属表面処理（26.5%）であり、次いで食品添加物（21.2%）、界面活性剤（12.4%）である。工業分野全体のリンの使用量に関して推計が行われたデータが他に存在しないため、結果の妥当性を判断することは難しいが、大量生産されている自動車のボディ等の鋼板に施されるめっきの一部にリンが使用されていること、様々な食料品に pH 調整剤等の食品添加物が使用されていること、界面活性剤は洗剤の他幅広い分野で使用されていることから、リンの使用量も多くなっていると考えられる。

しかし、特にリン酸、塩化リン、リン酸アンモニウム、赤リンに関しては「その他の化学最終製品」に分類されるリンの割合がとて大きく、それらの用途や量に関しては本推定では正確な把握はできなかった。しかし詳細不明な用途や量が存在するということは、他の用途への使用量を小さく評価している、またはそれらの用途以外の想定外のリンの用途や副産物が存在する可能性があり、工業分野におけるリンの需給や二次資源ポテンシャルの存在の評価を左右する可能性があり、今後の研究ではこれらの各用途や量の推計に関して詳細を調査する必要がある。現時点では、金属表面処理のためのめっき浴や、界面活性剤を利用した際の工業排水等、水域部門への拡散が 31.9kt と量的ポテンシャルも大きく、化学工業部門における二次資源ポテンシャルとして考えられる。特に無電解ニッケルめっき浴などの金属表面処理液に関しては、乾燥状態でリンを 20%

にも及ぶ高濃度で含んでおり、高純度のリン二次資源ポテンシャルとして期待できる。

また、化学工業部門のフローの用途別細分化を行うことで、化学工業分野におけるリンの需給の不透明さの一因も見えてきた。リン酸や塩化リン、無水リン酸等のリン化合物の一部は、一度リン酸トリクレジルやラウリルリン酸などのリン酸エステルの形を経て、可塑剤や農薬、界面活性剤、難燃剤などの製品へと形を変えるケースが存在する。さらに可塑剤や界面活性剤に関しては、それらの製品自体が更にまた別の産業部門で使用されるといった段階的な需給構造が存在する。そのため、上工程側（黄リンや乾式リン酸からのリン化合物製造）と下工程側（リンを含有する最終製品の製造）の間でそのリンの供給源や濃度についての共通の認識を持つことが難しいのではないかと考えられる。そういった要因が、無機薬品データにおけるリンの使用総量（＝黄リンと乾式リン酸の投入量）のカバー率の低さや用途別生産量における「未分類」の値の大きさといった不正確性を生み出していると考えられる。今回の推計では無機薬品データを元に計算した、各リン化合物の用途別生産割合のデータをベースにすることにより、比較的簡単に推計を行うことができたが、リン酸や塩化リン以外のリン化合物についても同様に、他の形態のリン系化合物を通した複雑な段階を踏んで最終製品に向かっているパターンがあると予想でき、工業分野におけるリンの正確な需給の推計は非常に困難であると言える。本プロジェクトで推定した化学工業部門におけるリンフローのさらなる検討は今後も続けて行う予定である。

参考文献

- 1) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)：鉱物資源マテリアルフロー，(2007)。
- 2) 大竹久夫，“リン資源の回収と有効利用”，サイエンス&テクノロジー，東京(2009)
- 3) ポケット肥料要覧 2008
- 4) 神鋼リサーチ株式会社：化学工業およびリン系触媒におけるリンのマテリアルフロー調査 報告書(2011)
- 5) 日本無機薬品協会，“無機薬品の実績と見通し 平成 17 年度実績”，日本無機薬品協会，東京(2006)
- 6) 化学工業日報社，“化学工業年鑑 2006 年版”，化学工業日報社，東京(2006)
- 7) 経済産業省，農薬に係る排出量

http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h16kohyo/gai/sanko2-18.pdf

3. リン資源循環モデル IPCIO Model の整備

東北大学 松八重一代・梶山純・長坂徹也

3.1 産業連関表の構造と産業連関分析の手法論

本研究で開発したリン資源循環モデル「Integrate Phosphorus Cycle Input Output model」は、産業連関表の行列をベースとしている。その産業連関表の構造と仕組みについて、本章で述べる。

我々の日常生活は、様々な消費財や企業の設備インフラのような資本財によって支えられているが、これらは農林水産業、鉱工業、流通・サービス業等、多数の産業によって生産されている。各産業は、原材料、燃料、製品等の取引を通じ、密接な相互依存関係を持っている。例えば、鉄鋼業においては、鉄鋼材料の生産のために、鉄鉱石、コークス、石灰、油、電力、水等、多くの製品が原材料として必要であり、国内外の様々な産業からこれらを調達している。また、製造された鉄鋼製品をユーザーに供給するために輸送・流通産業が必要であり、電力やスラグ等の副産品の受け入れ産業も必要である。すなわち、鉄鋼産業は、必然的に複数の産業と取引関係を持っており、鉄鋼需要の増減があった場合には、その影響は鉄鋼業内に留まらず、関連する各産業の需要増減に次々に波及することになる。また、鉄鋼業の生産活動は、ユーザーの最終需要、鉄鋼および関連各産業での労務費にも影響を与え、一般市民の消費マインドにも波及する。このような複数の産業間にまたがる経済取引を、特定の期間について一覧表（行列）にしたものが産業連関表（Input-Output Table : IO 表）であり、重要な国家統計データのひとつとして、総務省から5年毎に更新、公開されている。

また本研究で行うリンに関する産業連関分析の際には、以下のような、輸入を考慮した産業連関モデルが必要となる。

$$AX + F + E - M = X \quad (\text{式 1})$$

$$M = m (AX + F) \quad (\text{式 2})$$

$$X = [I - (I - m)A]^{-1} [(I - m)F + E] \quad (\text{式 3})$$

ここで A は投入係数行列、 X は生産額、 F は最終需要、 E は輸出、 M は輸入、 m は輸入係数行列を示す。例えば、日本では肥料製造の際の原料として多くのリン酸アンモニウムを海外から輸入しているが、中間投入行列の要素 x_{ij} は国内での産業間の需給量や需給の変化を表している。そのため、リン酸アンモニウムの増産量 a を最終需要として波及効果の分析を行った場合の x_{ij} の変化量は、リン酸アンモニウムを a だけ国内で生産するのに必要となる製品やサービスの量を表すこととなるが、実際は a のうちの多くは従来通り輸入に頼っていると考えられるため、実際の国内での生産量やそれに伴う製品やサービスの投入はそれより少ない。そこで、輸入係数行列 m を用いた、輸入を考慮し

たレオンチェフ逆行列 $[I - (I - m)A]^{-1}$ を利用した計算を行うことで、輸入量の増減を除いた国内生産活動の変化が分析できるようになる。

本研究において上記で示した投入係数行列 A を用いることで、各産業部門の活動で使われるリンの量や製品・サービスの金額を分析することが出来る。一方、各産業製品に含まれるリンの量を分析する際には、産業連関表においてサービス産業のような非物質的な財の流れや、製造のためのエネルギー・触媒・産業機械のような、産業部門には投入されても実際にその産業部門が生産する製品中には含まれない財の流れ、また、投入された財のうち実際に製品中には含まれず歩留まり落ちする原料の量を排除する必要がある。ここでは中村ら 1) の提案した WIO-MFA モデルに従い、物質フローフィルター Φ と歩留まり係数行列 Γ を用いる。物質フローフィルター Φ は、投入 i が産出 j の質量を構成するとき $\Phi_{ij}=1$ 、それ以外の場合 $\Phi_{ij}=0$ となる行列である。 Φ を A に作用させることで、物質的な財の流れのみを記述できるようになる。歩留まり係数行列 Γ は投入 i のうち産出 j に含まれるものの割合 γ_{ij} で構成され、 Γ を A に作用させることで、各産業部門で実際に生産される製品には向かわない投入の流れを取り除くことができる。以上の 2 つの行列を投入係数行列 A に作用させることで、実際の製品に含まれる物質の量を記述する行列 \tilde{A} を得られる。

$$\tilde{A} = \Phi \otimes \Gamma \otimes A \quad (\text{式4})$$

次に今、産業連関表の全ての産業部門を 3 種類の排他的かつ非空のグループ P, R, M に分割し、それに対応して \tilde{A} を以下のように 9 つの部分行列に分割する。

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} \tilde{A}_{PP} & \tilde{A}_{PM} & \tilde{A}_{PR} \\ \tilde{A}_{MP} & \tilde{A}_{MR} & \tilde{A}_{MR} \\ \tilde{A}_{RP} & \tilde{A}_{RM} & \tilde{A}_{RR} \end{pmatrix} \quad (\text{式5})$$

P は製品、 M はマテリアル、 R は資源を表し、これらは加工度によって以下の条件を満たす。

(a) 資源は地球環境から採取され生産はされない。 $\tilde{A}_{iR} = 0, i = P, M, R$

(b) マテリアルは資源から生産される。 $\tilde{A}_{iM} = 0, i = P, M, R$

(c) 製品はマテリアルと製品から生産される。 $\tilde{A}_{RP} = 0$

(a) から、資源はこのシステム内では生産されない。つまり、資源の加工度が最も低いことを表している。(b) から、マテリアルは自身よりも加工度の低い資源からのみ生産される。マテリアルの加工度は全て同じであるため、マテリアルが他のマテリアルに投入されることはない。これは二重勘定を排除するために必要な条件である。(c) から、

製品はより加工度の低いマテリアルから生産されるが、製品には様々な加工度の物があるため、加工度の低い製品はより加工度の高い製品に投入される。また、資源から直接製品に投入されることはない。

この条件を \tilde{A} に適応させると \tilde{A} は以下の式のように簡略化できる。

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} \tilde{A}_{PP} & 0 & 0 \\ \tilde{A}_{MP} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{A}_{RM} & 0 \end{pmatrix}$$

$\tilde{A}_{PP} = 0$ のとき、製品のマテリアル組成は単純に \tilde{A}_{MP} で与えられる。しかし、部品などの中間製品の投入があるので一般に $\tilde{A}_{PP} \neq 0$ である。一般的な場合における製品マテリアル組成行列 C_{MP} は以下で与えられる。

$$C_{MP} = \tilde{A}_{MP}(I - \tilde{A}_{PP})^{-1}$$

この i, j 要素 $C_{M_i P_j}$ は1単位の製品 j を構成するマテリアル i の量を表す。したがってその列和は1単位の製品 j の重量を与える。製品の単位が物量表記、例えば1tである場合、該当する組成行列の列和も1tとなる。製品の単位が金額表示、例えば100万円である場合、該当する組成行列の列和は100万円当たりの重量を表す。

3.2 IPCIO データベースの構築

3.2.1 産業連関表の拡張と部門分類

IPCIOはリンの循環利用による影響を定量的に評価することを目的としたモデルである。しかし既存の産業連関表中では、リン鉱石やリン酸といった多くのリン関連財が独立した部門として存在しないため、既存の産業連関表を用いた分析によりリンの循環利用について議論をすることは不可能である。例えばリン鉱石は、石灰石や窯業原料鉱物等を除いた「その他の非金属鉱物」という部門に集約されており、リン酸やリン酸カルシウムといったリン化合物は「その他の無機化学工業製品」という部門に集約されている。このままでは例えば、リン鉱石の輸入量の増減による、国内の各産業による波及効果を分析しようと試みても、リン鉱石を使わずリン鉱石以外の「その他の非金属鉱物」部門に属する非金属鉱物を使用する産業へも影響を及ぼす結果となってしまう、またその反面、実際にリン鉱石を使っている産業部門における波及効果が小さく評価されてしまう。そこで、IPCIOの構築にあたっては、まず既存の産業連関表の部門分類を改め、上記で示したリン鉱石やリン酸のように既存の部門分類の一部に集約されている場合はその部門を細分化する。また、リンの二次資源として考えられている鉄鋼スラグや下水汚泥のような廃棄物に関しては、財として国内を流通しないため産業連関表では記述

されていない。そこでそのようなリンの関連財に関しては新たに部門を新設し、既存の産業連関表の部門分類に加えた。

また、以上の様な部門の細分化・新設に関して、産業連関表における行と列によって分類の方法が異なる。例えば上記で例として挙げたリン鉱石は、リン製品の「原料」としかなりえないため、供給先である列部門に「リン鉱石」部門を加える必要はない。一方リン酸はリン鉱石の供給先（リン鉱石から湿式・乾式リン酸が作られる）であるのと同時に、様々なリン製品の原料でもあるため、供給元・供給先のどちらとしても機能しており、行・列の各部門で部門の細分化が必要となる。以上のような事情を踏まえて、本研究では表1のように、既存の産業連関表の拡張（部門の細分化・部門の新設）を行った。

表1 IPCIO データベース用部門の細分化

行部門 (拡張前)	行部門 (拡張後)		列部門 (拡張前)	列部門 (拡張後)
その他の非金属鉱物	リン鉱石	その他の非金属鉱物	有機質肥料	動物性有機質肥料
鶏卵	鶏ふん	その他の鶏卵		植物性有機質肥料
肉鶏	鶏ふん	その他の肉鶏		リンを含まない有機質肥料
豚	きゅう肥(豚)	豚	化学肥料	リン酸質肥料
肉用牛	きゅう肥(牛)	肉用牛		複合肥料
その他の酪農生産物	酪農きゅう肥	その他の酪農生産物		リンを含まない化学肥料
有機質肥料	動物性有機質肥料	植物性有機質肥料	—	汚泥等廃棄物肥料
化学肥料	リンを含まない有機質肥料		その他の無機化学工業製品	湿式リン酸
	リン酸質肥料	複合肥料		乾式リン酸
—	リンを含まない化学肥料			黄リン
—	汚泥等廃棄物肥料			リン酸
—	鉄鋼スラグ			リン酸ナトリウム
—	排水・下水汚泥			無水リン酸
—	食品残渣			塩化リン
その他の無機化学工業製品	湿式リン酸	塩化リン		リン酸アンモニウム
	乾式リン酸	リン酸アンモニウム		リン酸カリウム
	黄リン	リン酸カリウム		リン酸カルシウム
	リン酸	リン酸カルシウム		赤リン
	リン酸ナトリウム	赤リン	その他のリン化合物	
	無水リン酸	その他のリン化合物	その他の無機化学工業製品	
	その他の無機化学工業製品	その他の無機化学工業製品	石けん・合成洗剤	
その他の化学最終製品	金属表面処理	その他の化学最終製品	界面活性剤	
			金属表面処理	
			その他の化学最終製品	

まず、行部門の拡張内容について、その根拠を述べる。「鶏卵」、「肉鶏」、「豚」、「肉用牛」、「その他の酪農生産物」については、生産物として発生する食用品と家畜糞尿では流通や用途が大きく異なり、後者はたい肥や有機質肥料原料としての利用など、リン

の循環利用に大きな影響を持つと考えられるため部門を細分化した。「有機質肥料」に関しては、家畜糞尿などによる動物性のものと、油かすなどによる植物性のものを分けることで、リンの二次資源から動物性ないしは植物性の有機質肥料へ再利用する場合に、より細かくその影響を追えるようになるため細分化した。「化学肥料」部門についても同様の理由で部門の細分化を行った。拡張後行部門の「汚泥等廃棄物肥料」、「鉄鋼スラグ」、「排水・下水汚泥」、「食品残渣」は廃棄物系のリンの二次資源ポテンシャルであり、既存の産業連関表中に部門として存在しないため、それらの部門を新設した。「その他の無機化学工業製品」は、黄リン、リン酸といったいわゆる「リン化合物」を製造・販売している部門であり、食糧や工業製品のように一部にリンを含むのではなく、高い純度でリンを含むため、リン化合物の形態によって部門を細分化した。また化学工業で生産されたリン化合物の用途として、金属表面処理に用いるめっき浴があるが、産業連関表の部門分類において金属表面処理に該当する部門が存在しなかったため、「その他の化学最終製品」に金属表面処理用途の製品が含まれるとして、部門を細分化した。

列部門の拡張について、一部は行部門の拡張内容と重複しており、その説明は省略する。行部門で新設した廃棄物系二次資源の中で、汚泥等廃棄物肥料についてはその生産のために他の産業部門からの投入が考えられるので、列部門においても部門を新設した。また既存の産業連関表の列部門では、石けん・合成洗剤と界面活性剤が同じ部門にまとめられているものの、

列部門「石けん・合繊洗剤」に使用されるリンは行部門「界面活性剤」から投入されるため、列部門を「石けん・合成洗剤」と「界面活性剤」に細分化し、その需給を追えるようにした。

3.2.2 リン関連財の物量化

産業連関表の行列の値は金額ベースで記述されているため、リンの循環利用についての定量的な結果の提示や考察のためには、リン

表2 物量化する部門分類

行部門		列部門	
リン鉱石	鉄鉱石	動物性有機質肥料	植物性有機質肥料
石灰石	石炭	リン酸質肥料	複合肥料
動物性有機質肥料	植物性有機質肥料	汚泥等廃棄物肥料	湿式リン酸
リン酸質肥料	複合肥料	乾式リン酸	黄リン
汚泥等廃棄物肥料	湿式リン酸	リン酸	リン酸ナトリウム
乾式リン酸	黄リン	無水リン酸	塩化リン
リン酸	リン酸ナトリウム	リン酸アンモニウム	リン酸カリウム
無水リン酸	塩化リン	リン酸カルシウム	赤リン
リン酸アンモニウム	リン酸カリウム	その他リン化合物	可塑剤
リン酸カルシウム	赤リン	合成染料	医薬品
その他リン化合物	可塑剤	界面活性剤	化粧品・歯磨き粉
合成染料	医薬品	農薬	金属表面処理
界面活性剤	化粧品・歯磨き粉	その他のリンを含む化学最終製品	
農薬	金属表面処理		
その他のリンを含む化学最終製品			
鉄鋼スラグ	排水・下水汚泥		
金属表面処理浴	食品残渣		
酪農きゅう肥	鶏糞(鶏卵)		
鶏糞(肉鶏)	きゅう肥(豚)		
きゅう肥(牛)			

色による分類
リンの天然資源
リンを使用する二次製品
リンの二次資源

関連財についてその値を金額ベースから物量ベースに変換する必要がある。そこで本研究では、表2に示す行39部門、列26部門に関して、産業連関表の値の物量化を行うこととした。他のリン関連財としては主に作物や食肉などの農畜産物や、鉄鋼製品が考えられるが、それらの製品中のリン濃度はごく微量であり本分析・考察に大きな影響を与えないとし、それらは金額ベースのままとした。

3.2.3 IPCIOの全体像

産業連関表におけるリン関連財の部門の拡張と、値を物量化する部門を決定することにより、産業連関表は以下の図1のように、「リン関連財(物量)」、「リン関連財(金額)」、「非リン関連財(金額)」の3つに財を分類する構造に拡張される。既存の産業連関表からの部門の並び替えと、物量化する部門についての値の挿入については、3-7章において詳細を説明する。

さらにIPCIOでは、リンの循環利用のシナリオを設定し、それに伴う新規エネルギーの投入やCO2等環境負荷の発生等の一時的な波及効果を、リンの二次資源の回収技術の原単位表を作成・運用すること

需要部門 供給部門	リン 関連財 (物量)	リン 関連財 (金額)	非リン 関連財 (金額)	最終 需要	輸出	輸入	国内 生産
リン関連財 (物量・t)	X_{ij}^{PP}	X_{ij}^{PM}	X_{ij}^{PN}	F_{ij}^P	E_{ij}^P	I_{ij}^P	X_{ij}^P
リン関連財 (金額・百万円)	X_{ij}^{MP}	X_{ij}^{MM}	X_{ij}^{MN}	F_{ij}^M	E_{ij}^M	I_{ij}^M	X_{ij}^M
非リン関連財 (金額・百万円)	X_{ij}^{NP}	X_{ij}^{NM}	X_{ij}^{NN}	F_{ij}^N	E_{ij}^N	I_{ij}^N	X_{ij}^N
付加価値	V_j^P	V_j^M	V_j^N				
国内生産	X_j^P	X_j^M	X_j^N				

図1 IPCIOデータベースの概略

で計算する。そしてその結果を拡張した産業連関表の値に反映させることにより、リンの循環利用による社会全体への波及効果を産業連関分析を用いることで分析し、新しい、有効なリンの国内循環利用の方法を提示する。以上を総合した、IPCIOのモデル構築の簡単な流れを図2に示す。

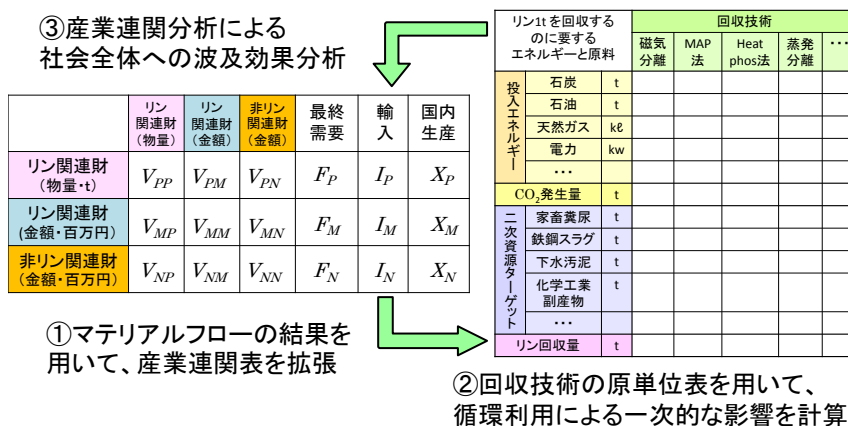


図2 IPCIOモデル構築の概略

3.2.4 リン関連財の配分

3.2.4.1 リン関連財の各供給先への配分量の計算

リン資源循環モデル IPCIO の構築の際に必要な各種リン関連財の産業部門間の量的需給関係を、マテリアルフロー分析を行うことで明らかにしてきた。各リン関連財中のリン量の、各供給先への配分の方法は大きく分けて3つである。1つは、各産業部門間の量的需給関係を利用して、各部門への供給量の値を挿入することである。例えばリン鉱石を湿式リン酸や乾式リン酸の製造部門に供給する、乾式リン酸や黄リンを各リン化合物の製造部門に供給するといったデータは、マテリアルフロー分析により明らかになっているので、この方法により値の挿入を行う。

2つ目は、産業連関表付帯の部門別品目別生産額表により、リン関連財の各供給先との量的需給関係が把握できる場合であり、以下の(式6)を用いることで該当するリン関連財*i*の各供給部門への供給量に応じて、リン関連財*i*中のリンを配分するという方法である。ただし、各供給先では同じ種類のリン関連財*i*を使用するという仮定のもとこの式を用いるものとする。例えば石炭や界面活性剤といったリンの天然資源や二次製品がこの方法に該当するが、石炭であればどの産業部門でも同じ性状(リン濃度)の石炭を用いていること、界面活性剤であれば本来は産業によってリン酸塩系の界面活性剤とその他の界面活性剤の使用割合は少なからず異なると考えられるが、どの産業でも一定の割合でリン酸塩系の界面活性剤を用いている、といった仮定となる。

$$\text{リン関連財 } i \text{ の列部門 } j \text{ への供給量} = \text{リン関連財 } i \text{ 中のリン量} \times \frac{\text{リン関連財 } i \text{ の列部門 } j \text{ への供給量}}{\text{リン関連財 } i \text{ の国内需要量}} \dots \text{(式 6)}$$

また3つ目は、リン関連財の中でも、その供給先との量的な需給関係に関するデータが不足している部門を対象とし、既存の産業連関表における各部門の金額ベースの需給データを用いた方法で、以下の(式7)を用いることで該当するリン関連財*i*の各供給部門への供給金額に応じて、リン関連財*i*中のリンを分配するという方法である。仮定として、各供給先ではリン1tあたりの価格が同じリン関連財*i*を用いているとした。

$$\text{リン関連財 } i \text{ の列部門 } j \text{ への供給量} = \text{リン関連財 } i \text{ 中のリン量} \times \frac{\text{リン関連財 } i \text{ の列部門 } j \text{ への供給金額}}{\text{リン関連財 } i \text{ の国内需要金額}} \dots \text{(式 7)}$$

ここで、物量化するリン関連財の種類(行部門名)とそれに含まれるリン量、配分方法を以下の表3にまとめた。ただし、ここで用いている「リン量」とは、各リン関連財の全量に含まれるリンの量ではなく、産業連関表で記述される各産業の需要量の合計で

ある「国内需要」の量を示しているので、例えば埋立に回る鉄鋼スラグ中のリン等の、産業連関表で記述される産業部門以外へ流出するリンの量は除いている。なお、石鹼・合成洗剤自体には、それに含まれる界面活性剤中にリンが含まれているが、これは界面活性剤からの二次的な投入であるので、石鹼・合成洗剤の行部門からの各列部門への一次的なリンの投入量は0とした。また、リンの二次資源である金属表面処理浴（金属表面に移行せず歩留まり落ちしたもの）と食品残渣については、現時点では産業部門への再利用はないと考え、産業部門へ投入されているリン量は0とした。ただし、今回既存の産業連関表の部門を拡張するにあたり新設した部門の中で、「汚泥等廃棄物肥料」と「金属表面処理」に関しては、既存の産業連関表からも本研究で推定したマテリアルフローからも供給先との需給関係を得られなかったため、汚泥等廃棄物肥料中のリン量に関しては行部門「有機質肥料」からの各列部門への供給と同様の割合で各列部門に供給されると仮定した。また既存の産業連関表において、「塗料」部門から自動車産業や電子部品産業等への供給金額は大きく、「塗料」部門の中に金属表面処理が含まれていると考えられるため、金属表面処理に使用されるリン量に関しては行部門「塗料」からの各列部門への供給と同様の割合で各部門に供給されるとした。

また本研究で行った、既存の産業連関表の部門分類の拡張により細分化・新設された天然資源以外の財である各種肥料やリン化合物の部門については、それらを製造するための他部門からの投入、例えば行部門「事業用電力」から列部門「湿式リン酸」といった投入が値として挿入されていない。そこで、既に上記で求めた、物量化されたリン関連財以外の行部門からの投入（金額ベース）を、表4に示した方法により求め、それらの値を拡張した産業連関表に挿入した。なお、各種肥料の生産量や各リン化合物中に含まれるリン量については、本章で推計したマテリアルフローの結果や、その推計過程にて用いたポケット肥料要覧2)の値を用いた。

以上の操作により、拡張した産業連関表の全ての部門について、リンの物量または各製品・サービスの金額で国内の産業間の需給構造を行列で表した。

表3 物量化した部門に対応するリンフロー

行番号	行部門名	リン量(t)	配分方法・備考
1	リン鉱石	101367	フロー結果より各供給先へ配分
2	鉄鉱石	79731	各供給先に物量比例
3	石灰石	20672	各供給先に物量比例
4	石炭	47713	各供給先に物量比例
5	有機質肥料(動物性)	7830	各供給先に、物量比例(元部門:有機性肥料)
6	有機質肥料(植物性)	4111	各供給先に物量比例(元部門:有機性肥料)
7	リン酸肥料	104572	各供給先に金額比例(元部門:化学肥料)
8	複合肥料	143071	各供給先に金額比例(元部門:化学肥料)
9	汚泥等廃棄物肥料	11424	各供給先に物量比例(元部門:有機性肥料)
10	湿式リン酸	83302	化学工業分野フロー結果より各供給先へ配分
11	乾式リン酸	15704	化学工業分野フロー結果より各供給先へ配分
12	黄リン	31481	化学工業分野フロー結果より各供給先へ配分
13	リン酸	35683	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
14	リン酸ナトリウム	6832	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
15	無水リン酸	2270	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
16	塩化リン	9754	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
17	リン酸アンモニウム	968	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
18	リン酸カリウム	1242	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
19	リン酸カルシウム	12036	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
20	赤リン	261	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
21	その他のリン化合物	866	用途別細分化の結果より各供給先へ配分
22	可塑剤	2000	各供給先に金額比例
23	合成染料	142	各供給先に物量比例
24	医薬品	3347	各供給先に金額比例
25	石鹼・合成洗剤	0	リン化合物からの直接的な投入なし
26	界面活性剤	8642	各供給先に物量比例
27	化粧品・歯磨き粉	567	各供給先に金額比例
28	農薬	3040	各供給先に金額比例
29	金属表面処理	18515	各供給先に「塗料」の金額割合で比例配分
30	その他のリン含有化学最終製品	33660	各供給先に金額比例
31	鉄鋼スラグ	110854	フロー結果より各供給先に配分
32	排水・下水汚泥	10206	フロー結果より下水等汚泥肥料部門に投入
33	金属表面処理浴	0	現時点では産業部門への再利用なしと仮定
34	食品残渣	0	現時点では産業部門への再利用なしと仮定
35	酪農きゅう肥	33286	フロー結果より有機質肥料(動物性)と飼料作物に投入
36	鶏糞(鶏卵)	62106	フロー結果より有機質肥料(動物性)と飼料作物に投入
37	鶏糞(肉鶏)	38474	フロー結果より有機質肥料(動物性)と飼料作物に投入
38	きゅう肥(豚)	55177	フロー結果より有機質肥料(動物性)と飼料作物に投入
39	きゅう肥(牛)	13494	フロー結果より有機質肥料(動物性)と飼料作物に投入

3.2.4.2 歩留まり係数行列と物質フローフィルターの作成

ここで物質フローフィルター Φ と歩留まり係数行列 Γ の作成方法を示す。物質フローフィルターは非物質的な財の流れを取り除くための行列であるため、サービス産業である第三次産業や、その製品が別の製品中に入ることがない自動車や産業機械、衣服といった第二次産業における最終製品の部門についてはその行列要素は 0 となり、その他の産業部門は 1 とした。

次に歩留まり係数行列を設定する。基本的に各部門に供給された財は供給先の製品やサービスに含有されるが、例えば本研究のリンのケースを考えると、米の生産のために肥料として農地に投入されたリンは 2 割しか米の成長に有効利用されず、残りの 8 割は土壌蓄積として歩留まり落ちする。そのため、肥料として「米」部門にリンが 100 投入されても、米という

製品に残留するリンは 20 となるため、波及効果を求めるための産業連関分析に使用する行列は投入係数行列に歩留まり率（各種肥料から米部門への投入の場合、0.2）を乗じたものでなければならない。また、石炭に関しては、鉄鋼業に投入されたものは鉄鋼製品中には 1 割程度しか残留せず、その他の分野で燃料として使用されたものについては、供給先の部門が生産する製品には全く残らず、全てが石炭灰等の残渣として歩留まり落ちし、その多くが建設材といった形態で社会中に拡散する。歩留まり落ちするものの中には、鉄鋼スラグや金属表面処理液等、リンの二次資源となりうるものも存在する。そこで、物量化したリン関連財の行部門 38 部門に関して、以下の表 5 のように歩留まり率を決定し、歩留まり係数行列 Γ を作成した。

表 4 各行部門からの投入量の決定

列部門名	各行部門からの投入量の決定方法
有機質肥料(動物性)	元部門「有機質肥料」への投入量に、有機質肥料(動物性)の生産割合(※1)を乗じる
有機質肥料(植物性)	元部門「有機質肥料」への投入量に、有機質肥料(動物性)の生産割合(※1)を乗じる
リン酸質肥料	元部門「化学肥料」への投入量に、リン酸質肥料の生産割合(※2)を乗じる
複合肥料	元部門「化学肥料」への投入量に、リン酸質肥料の生産割合(※2)を乗じる
湿式リン酸	付帯表による生産額を、「その他の無機化学工業製品」への投入割合で比例配分
乾式リン酸	付帯表による生産額を、「その他の無機化学工業製品」への投入割合で比例配分
黄リン	※3の投入量に、「黄リン中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
リン酸	※3の投入量に、「リン酸中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
リン酸ナトリウム	付帯表による生産額を、「その他の無機化学工業製品」への投入割合で比例配分(→※3)
無水リン酸	※3の投入量に、「無水リン酸中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
塩化リン	※3の投入量に、「塩化リン中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
リン酸アンモニウム	※3の投入量に、「リン酸アンモニウム中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
リン酸カリウム	※3の投入量に、「リン酸カリウム中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
リン酸カルシウム	※3の投入量に、「リン酸カルシウム中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
赤リン	※3の投入量に、「赤リン中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる
その他のリン化合物	※3の投入量に、「その他のリン化合物中のリン量(t-P)÷リン酸ナトリウム中のリン量」を乗じる

- ※1 有機質肥料(植物性)の生産量÷有機質肥料全体の生産量
有機質肥料(動物性)の生産量÷有機質肥料全体の生産量
- ※2 リン酸質肥料の生産量÷化学肥料全体の生産量
複合肥料の生産量÷化学肥料全体の生産量
- ※3 列部門「リン酸ナトリウム」への各列部門からの投入量

表 5 各部門における歩留まり率の設定

行番号	行部門名	列部門	歩留まり率	行番号	行部門名	列部門	歩留まり率
1	リン鉱石	湿式リン酸	0.985	21	その他のリン化合物	第一次産業(除加工品)	0
		乾式リン酸	0.935			その他	1
2	鉄鉱石	各鉄鋼業部門	0.091	22	可塑剤	第一次産業(除加工品)	0
		その他	0			その他	1
3	石灰石	各鉄鋼業部門	0.091	23	合成染料	第一次産業(除加工品)	0
		その他	1			その他	1
4	石炭	各鉄鋼業部門	0.091	24	医薬品	第一次産業(除加工品)	0
		その他	0			その他	1
5	有機質肥料(動物性)	全部門	0.199	25	界面活性剤	第一次産業(除加工品)	0
6	有機質肥料(植物性)	全部門	0.199			その他	1
				7	リン酸肥料	全部門	0.199
8	複合肥料	全部門	0.199	27	農薬	全部門	0
9	汚泥等廃棄物肥料	全部門	0.199	28	金属表面処理	第一次産業部門	0
10	湿式リン酸	全部門	1			その他	0.320
				11	乾式リン酸	各リン化合物	0.900
その他	0	30	鉄鋼スラグ			全部門	1
12	黄リン	各リン化合物	0.900	31	排水・下水汚泥	全部門	1
		その他	0	32	金属表面処理浴	全部門	1
13	リン酸	第一次産業(除加工品)	0	33	食品残渣	全部門	1
		その他	1	34	酪農きゅう肥	各種肥料	1
14	リン酸ナトリウム	第一次産業(除加工品)	0			第一次産業部門	0.678
		その他	1			その他	0
15	無水リン酸	第一次産業(除加工品)	0	35	鶏糞(鶏卵)	各種肥料	1
		その他	1			第一次産業部門	0.678
16	塩化リン	第一次産業(除加工品)	0			その他	0
		その他	1	36	鶏糞(肉鶏)	各種肥料	1
17	リン酸アンモニウム	第一次産業(除加工品)	0			第一次産業部門	0.678
		その他	1			その他	0
18	リン酸カリウム	第一次産業(除加工品)	0	37	きゅう肥(豚)	各種肥料	1
		その他	1			第一次産業部門	0.678
19	リン酸カルシウム	第一次産業(除加工品)	0			その他	0
		その他	1	38	きゅう肥(牛)	各種肥料	1
20	赤リン	第一次産業(除加工品)	0			第一次産業部門	0.678
		その他	1			その他	0

Γ が製品中に残存するリンの割合を表すため、 $(1 - \Gamma)$ はリンの歩留まり落ちの割合を示す。そのため、投入係数行列 A に $(1 - \Gamma)$ をアダマール積(行列の要素ごとの積)として掛けることで、各産業活動において製品中に移行せずに歩留まり落ちするリンの量を見積もることが出来る。

3.2.5 各分野におけるリンの二次資源と回収技術

前章では、リンのマテリアルフロー分析を行うことで、各部門間のリンの需給関係と共に、国内での未利用のリンの各二次資源の量を明らかにした。その主なリンの二次資源の種類と利用可能リン量、それに対する回収技術とリンの回収形態、その回収リンの再利用先を表6にまとめた。

なおここでの利用可能量とは、再利用が可能なリンの総量であり、回収可能なリンの全量を表したものではない。また「施肥量調整」とは、リンの回収・循環利用を目的としたものではなく、過剰に投入している肥料の投入量を減らすことでリン資源の消費を抑えることを目的としたものであり、その利用可能量とは肥料として投入されたリン（肥料部門から農地/牧場部門への投入量）のうち、作物や牧草等に吸収されずに農地/牧場に歩留まり落ちたと考えられる量を表す。

(1) 食糧分野におけるリンの二次資源

食糧分野では肥料として多くのリンが農地/牧場に投入される（280.3kt）は、作物・牧草等にはその一部しか吸収されず、成長のための必要量より過剰に投入された224.5ktのリンが土壤に歩留まり落ちる。土壤に拡散したリンは殆ど回収不可能であるが、過剰に投入している分の肥料の量を抑えることで、肥料の原料の大元であるリン鉱石の輸入量を低減させることができると考えられる。もちろん、肥料として投入されたリンの全量を作物等が吸収できるわけではなく、一部は土壤中のアルミニウム等金属成分と結合し利用できない状態となるため、

表6 リンの二次資源と回収技術

対象分野	二次資源	リン量 (kt)	回収技術	形態	利用先
食料分野	施肥量調整	224.5	—	—	—
	家畜糞尿	222.8	鶏糞炭化	活性炭	肥料原料
			鶏糞焼却灰からの酸溶出	ヒドロキシアパタイト	肥料原料
工業分野	鉄鋼スラグ	92.7	磁気分離	P ₂ O ₅	肥料原料
	金属表面処理排水	12.6	蒸発分離	黄リン	黄リン
環境分野	排水	33.8	HAP法	ヒドロキシアパタイト	肥料原料
			MAP法	MAP	肥料原料
	下水汚泥	8.3	HeatPhos法	バイオリン鉱石	鉱石代替
			焼却灰溶融	黄リン	黄リン
			アルカリ溶出	リン酸カルシウム	肥料原料

224.5kt のリン量を低減できるわけではない。土壌中のリンの可給量の調査や新規リン系肥料の投入なしでの作物の生育実績など 3-6)、農地へのリンの過剰供給に関する研究結果は存在するものの、どれだけのリンを投入すれば過不足なく作物等にリンを供給できるかという明確なデータを収集することはできなかったため、この 204.9kt のリンのうちどれだけを低減できるかという具体的な数値には本研究では言及することはできない。しかし、このうち半分のリン量を施肥量の調整により低減させることができたとすれば、その値はリン鉱石の輸入によるリンの量とほぼ同等であり、農業分野には膨大なリンの削減ポテンシャルが存在していることが分かる。

また、鶏糞などの家畜糞尿に含まれるリンは 222.8kt と、肥料としてのリンの投入量と同程度の値を示すが、そのうち 190.8kt はたい肥等として農地に直接還元されている。一方家畜は牧場（牧草等）から 138.8kt のリンを摂取していると推定され、そのうち牧草が吸収している肥料中のリンは 30.1kt であることから、家畜糞尿は牧草等の生長に有効利用され、家畜と自然の間でリンの循環が起こっていることが分かる。近年は、特に鶏糞の炭化による肥料原料としての利用や、鶏糞焼却灰からのリンの回収と肥料原料への投入が考案されているが 7)、家畜糞尿を肥料原料として再利用することで、牧草等農地に供給されるリンの量（82.1kt）が減少する可能性がある。

(2) 工業分野におけるリンの二次資源

マテリアルフローの推定による工業分野における主なリンの二次資源としては、鉄鋼業の副産物として発生する鉄鋼スラグ中のリン（未利用量 92.7kt）や、金属表面処理・めっきの過程において、製品上に乗らずに工業排水として歩留まり落ちするリン（12.6kt）が考えられる。

92.7kt の鉄鋼スラグは現時点では殆どが路盤材やセメント等建設材として再利用されており、リン資源として再利用されていない。しかし、最終的に排水や土壌への拡散、製品としての社会への拡散がそれに対し近年、磁気分離による鉄鋼スラグからのリンの回収方法が考案されている。久保らは転炉スラグ（溶銑予備処理スラグ含む）の脱リンスラグから、62%のリンを磁気分離によって回収できたという結果を残しており 8)、その結果を本研究で推定した転炉スラグ（溶銑予備処理スラグ含む）の脱リンスラグ中リン量 72.0kt にかけることで、脱リンスラグから回収できるリンの量を試算した。回収物のリン濃度は 4.63%であり、リンの形態はリン酸カルシウム（ $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 : \text{C}_4\text{P}$ または $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 : \text{C}_3\text{P}$ ）であるため、肥料原料への再利用が考えられる。

金属表面処理浴の排水中のリンに関して、実際の自動車部品工場で発生した一般的なパーカー処理スラッジを試料として、110℃、24 時間大気中で乾燥保持し、ICP 発光分光分析を行った。その結果を図 3 に示す。

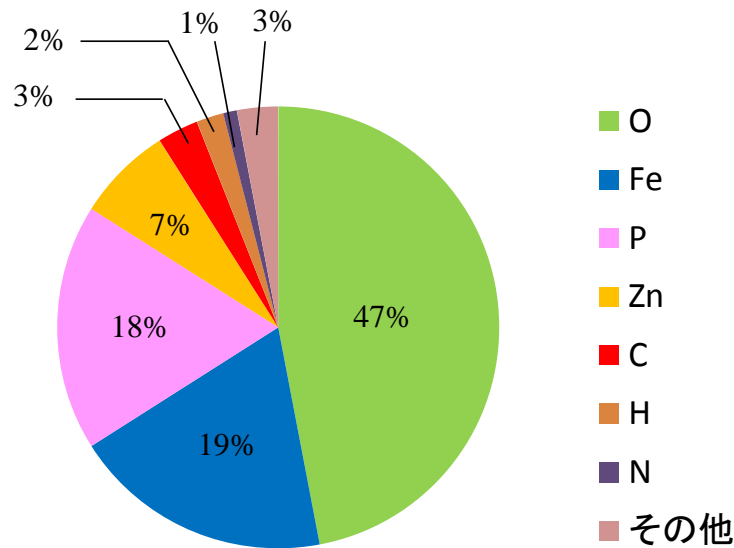
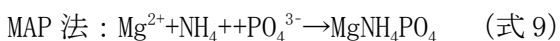
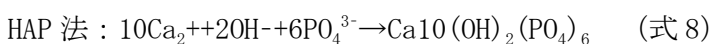


図3 パーカー処理スラッジ乾燥処理後の組成

このように、リン酸塩を用いた金属表面処理による排水を処理したスラッジはリンを高濃度で含有しており、その濃度はリン鉱石中のリン濃度約13%を上回る。そのため、このスラッジを用いた蒸発分離による黄リンとしての精製など、高純度のリンの二次資源ポテンシャルとして期待されており、回収のための研究開発が進んでいる7)。

3.2.5.3 環境分野におけるリンの二次資源

環境分野では、人間生活から排出される排水や、それを処理した汚泥・汚泥焼却灰に比較的多くのリンが含まれており、様々な回収技術が考案されている。排水からの代表的なリンの回収方法としては、HAP法やMAP法があり、これらは原理が単純であること、コストが比較的低いこと等から、リンの回収技術としてよく知られている。HAP法は以下の(式8)で表され、リンを含む液に Ca^{2+} および OH^- を添加し過飽和状態にした後、脱リン槽内の脱リン材と接触させることにより、ろ材表面にヒドロキシアパタイト結晶 ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$) を晶析させる方法である。一方MAP法はアンモニアを比較的多く含む排水に用いられ、以下の(式9)で表される。嫌気性消化槽の脱水分離液に Mg^{2+} を添加し弱アルカリ領域でリン酸マグネシウムアンモニウム (MgNH_4PO_4) を晶析させる。



また、汚泥からのリンの回収技術に関しても近年様々な回収技術が開発されてきているが、本章では汚泥焼却灰からのアルカリ溶出、余剰汚泥からのHeatphos法による回収、汚泥焼却灰の還元溶融の3つの方法を挙げる。

アルカリ溶出は、下水汚泥の焼却灰を水酸化ナトリウム中で滞留させてリン酸ナトリ

ウムとして抽出し、抽出液に消石灰を加えて攪拌することで、リン酸カルシウムの形でリンを回収する方法である。回収されたリン酸カルシウムは、副産リン酸肥料として登録利用される。

Heatphos 法は、下水処理場における余剰汚泥を 70℃で 1 時間程度加熱することでリンをポリリン酸として水中に放出し、石灰により沈殿させることで、通称「バイオリン鉱石」を回収する方法である。バイオリン鉱石は天然のリン鉱石と性状がよく似ており、バイオリン鉱石を用いた植栽試験からも良好な肥料効果が得られたことから直接肥料としての投入が可能な他、バイオリン鉱石を用いた工業用リン酸の製造の試みもある。

汚泥焼却灰の還元溶融は、下水汚泥の焼却灰を還元溶融することにより、焼却灰が含む酸化リンを黄リンガスとして揮発分離し、冷却凝縮により液体黄リンを回収する方法である。回収された黄リンの純度は 99.75%と非常に高い純度を誇り、現在考案されているリンの回収技術の中では、リンを黄リンという非常に高濃度な状態で回収できる有用な技術であり、実際にオランダの Thermphos 社は、下水汚泥や家畜糞尿から同様の原理により黄リンを回収・販売する事業を展開している。

3.2.6 回収技術の原単位表の作成

本研究では、リンの循環利用に伴う波及効果の分析を行うが、リンの二次資源を活用するには、電力等のエネルギー源や原料などの新規投入が必要となり、経済性を考慮した波及効果の分析のためには、それらの新規投入を考慮しなければならない。そこで本研究では各回収技術を用いてリンを 1t 回収する場合に必要な電力費や薬剤費等の新規投入に伴うコストの計算を行った。原単位の算出のために、MAP 法や HAP 法、汚泥焼却灰からのアルカリ溶出、Heatphos 法に関しては、リン資源の回収と有効利用 7)、汚泥焼却灰の還元溶融については下水汚泥資源利用協議会誌 8)、鶏糞の活性炭化処理については新技術内外畜産環境情報 9)、鉄鋼スラグの磁気分離については当研究室の既存研究による結果 10, 11)、電力やコークス等燃料の単価などについては産業連関表付帯の部門別品目別生産額表などのインベントリデータを用いた。なお、家畜糞尿中のリンの利用に関しては、リンの回収の実績が多いブロイラー（肉鶏）による鶏糞中のリン（42.3kt）のみを対象とし、回収技術として鶏糞の炭化処理による肥料製造 9)を想定した。

その結果の一部を表 7 に示す。表 7 の元データは Excel で記述されており、各二次資源からのリンの目標回収量（再利用量）をピンク色のセル（「リン回収量 (t-P)」の欄）に入力することで、赤色の数字のセルに、二次資源の必要投入量や、回収に伴う電力費、薬剤費等のコストが自動的に計算される。例えば、鶏糞から 1000t のリンを肥料原料として再利用するには、鶏糞の投入が 1435t 必要であり、回収にかかる費用として電力費が 2 億 5000 万円、薬剤費が 2200 万円、燃料代が 1 億 6500 万円、その他原料が 1100 万円の合計 4 億 4800 万円が必要であるということがこの表を利用することで計算される。

また、変数として、二次資源中に含まれるリン量を代入する場合、二次資源自体の投入量を代入する場合に関しても、同様の表を作成した。

表7 回収原単位表の作成

			回収技術							
			施肥量の調整	鶏糞炭化処理	磁気分離	HAP法	MAP法	焼却灰アルカリ溶出	Heatphos法	焼却灰還元溶融
回収リン1tあたり	リン1t回収に要する二次資源(t-P)	肥料	1							
		鶏糞		1.43						
		鉄鋼スラグ			1.61					
		排水				1.25	1.1			
		下水汚泥						2.22	2.86	1.47
	リン回収率	1	0.70	0.62	0.80	0.91	0.45	0.35	0.68	
	リン1t回収に要する新規投入(百万円)	電力		0.250	0.040	0.058	0.058	0.117	0.259	0.270
		薬剤費		0.022		0.219	0.244	0.283	0.546	
		燃料		0.165						0.035
		その他原料		0.011	0.003					
合計		0.000	0.448	0.043	0.277	0.302	0.400	0.806	0.305	
			回収技術							
			施肥量の調整	鶏糞炭化処理	磁気分離	HAP法	MAP法	焼却灰アルカリ溶出	Heatphos法	焼却灰還元溶融
想定シナリオ回収リンあたり	投入する二次資源(t-P)	肥料	0							
		鶏糞		0						
		鉄鋼スラグ			0					
		排水				0	0			
		下水汚泥						0	0	0
	リン回収率	1	0.70	0.62	0.80	0.91	0.45	0.35	0.68	
	必要新規投入量(百万円)	電力	0	0	0	0	0	0	0	0
		薬剤費	0	0	0	0	0	0	0	0
		燃料	0	0	0	0	0	0	0	0
		その他原料	0	0	0	0	0	0	0	0
合計		0	0	0	0	0	0	0	0	
リン回収量(t-P)	0	0	0	0	0	0	0	0		
回収形態	施肥の減量	肥料原料	肥料原料	肥料原料	肥料原料	肥料原料	バイオリン鉱石	黄リン		

3.3 循環シナリオの設定と波及効果分析

3.3.1 食料の需給の変化による波及効果分析例

ここでは今後のリン資源の利用で想定されるシナリオに伴うリン資源の需給の変化や、社会への経済的な波及効果を推定する。そこでまず、食糧生産分野の需給に関する以下の3つの例について、リンの需要の変化と他の産業部門への波及効果の分析を行った。

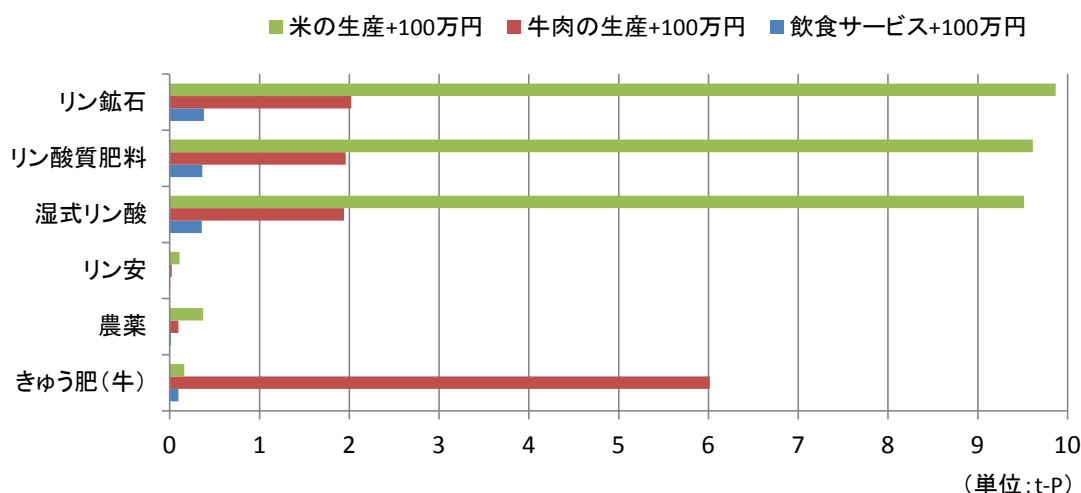
A. 米の生産 100 万円を最終需要とした時、すなわち米の生産のみが 100 万円分増加した際の波及効果

B. 牛肉の生産 100 万円を最終需要とした時

C. 飲食サービス 100 万円を最終需要とした時

以上の3つのシナリオ例について、主なリンの関連財に関する波及効果を図4に示す。

図4 食料需要変化シナリオ分析結果



3.3.2 循環シナリオの設定

次に、想定されるリンの循環利用のシナリオとして、マテリアルフロー分析の結果から得られた各二次資源ポテンシャルの量や、現在考案されている回収技術を基に技術的に実現可能であると考えられる以下の①から⑥の6つのシナリオを設定した。

① 施肥量を少なくすることにより、肥料としてのリンの投入量を軽減する。

これまでのマテリアルフロー調査の結果、肥料中のリンは2割程度しか作物に吸収されておらず、肥料として投入したリン 280.3kt のうち 224.5kt は土壤中に蓄積・拡散すると考えられる。そのうち何割のリンが、作物が吸収できる状態で存在するのか明確な情報は得られていないが、本シナリオでは仮定としてそのうち半分程度は作物が吸収可能な状態、すなわち過剰施肥の状態にあるとし(4.1 参照)、施肥量を調整しリン酸質肥料と複合肥料中のリン 100k の投入を抑える(元々のリン酸質肥料中のリンは 104.6kt、

複合肥料中のリンは 143.1kt であることから、100kt をそのリン使用量比 0.422 : 0.578 で配分する) ことで、肥料の製造に使用されるリン資源 (輸入リン鉱石由来の湿式リン酸や輸入肥料原料) の投入を減少させる、というシナリオを考えた。

マテリアルフロー分析より、工業分野での肥料製造のために輸入される肥料原料 (リン酸アンモニウム) は 113.7kt、肥料中に流入する湿式リン酸は 83.3kt であるので、減量した 100kt 分はその比 (0.577 : 0.423) で肥料用リン酸アンモニウムの輸入と、湿式リン酸の肥料への投入量を減少させるとした。それらの肥料原料のリン酸質肥料と複合肥料への分配比率は、上記の各肥料中のリン使用量比 0.422 : 0.578 を用いた。

本シナリオは、二次資源からのリンの回収を伴うものではなく、過剰に供給しているリンを抑えるシナリオであるので、リンの回収に伴う電力消費、燃料消費のような一次的な新規投入はないものとした。そのため、以下の需給の増減を産業連関表の各部門間の需給に加え、新しい投入係数行列 A' や F' を作成する。

- ・行部門「リン酸質肥料」の国内需要合計を 42.2kt 減らす。すなわち、各列部門に投入される「リン酸質肥料」の量を $(104.6 - 42.2) / 104.6$ 倍する。
- ・行部門「複合肥料」の国内需要合計を 57.7kt 減らす。すなわち、各列部門に投入される「複合肥料」の量を $(143.1 - 57.7) / 143.1$ 倍する。
- ・行部門「リン酸アンモニウム」から列部門「リン酸質肥料」への投入を 24.4kt ($57.7kt \times 0.422$)、「複合肥料」への投入を 33.3kt ($57.7kt \times 0.578$) 減らす。
- ・行部門「湿式リン酸」から列部門「リン酸肥料」への投入を 17.9kt ($42.3kt \times 0.422$)、「複合肥料」への投入を 24.4kt ($42.3kt \times 0.578$) 減らす。

② 糞を炭化処理し、肥料として再利用する。

鶏糞の炭化処理による肥料としてのリンの再利用が考案されており、実際にその肥料は製品化もされている⁷⁾。そこで本シナリオでは、家畜糞尿中のリン 222.8kt の中でもブロイラーによる鶏糞中のリン 42.3kt の半分、21.2kt のリンを鶏糞炭化処理の対象とし、肥料として再利用するシナリオを想定した。

本研究で整理したリンの回収技術の原単位表を用いることにより、鶏糞中のリン 21.2kt からのリンの回収量は 14.7kt、回収に必要な電力費は 3688 百万円、薬剤費が 323 百万円、燃料費が 2436 百万円、その他原料非 (水道代) が 158 百万円と見積もられる。また、鶏糞中のリン 14.7kt を肥料として再利用することにより、従来牧場等土壌に直接還元され牧草等飼料の生育に使用されていると考えられる鶏糞中のリン 14.7kt が減少し、同時に肥料製造に使用される、輸入リン酸アンモニウムや湿式リン酸由来のリンが 14.7kt 減少する。そのため以下の需給の増減を、産業連関表の各部門間の需給に加えた。

- ・行部門「鶏糞 (肉鶏)」から列部門「リン酸質肥料」への投入を 14.7kt 増やす。

- ・行部門「鶏糞（肉鶏）」から列部門「飼料作物」への投入を 14.7kt 減らす。
- ・行部門「リン酸アンモニウム」から列部門「リン酸肥料」への投入を 8.5kt（14.7kt × 0.577）減らす。
- ・行部門「湿式リン酸」から列部門「リン酸肥料」への投入を 6.2kt（14.7kt × 0.423）減らす。
- ・行部門「事業用電力」から列部門「肉鶏」への投入を 3688 百万円増やす。
- ・行部門「その他の無機化学工業製品」から列部門「肉鶏」への投入を 323 百万円増やす。
- ・行部門「石油製品」から列部門「肉鶏」への投入を 2436 百万円増やす。
- ・行部門「上水道・簡易水道」から列部門「肉鶏」への投入を 158 百万円増やす。

③鉄鋼スラグから磁気分離でリンを回収し、肥料原料として再利用する。

鉄鋼スラグの中でもリンを高濃度で含む脱リンスラグは年間で 3879kt 発生しており、その中に含まれるリンの量は 72.0kt である。そこで、脱リンスラグの全量 3879kt の半分 1940kt から磁気分離によりリンを回収し、回収物（リン酸カルシウム）を肥料原料として再利用するシナリオを想定した。

回収技術の原単位表より、脱リンスラグ 1940kt からはリンを 20.5kt 回収でき、回収に必要な電力費は 816 百万円、その他原料（工業用水）費が 58 百万円と見積もられる。一方、脱リンスラグ中のリン 20.5kt を肥料として再利用することにより、従来道路の路盤材等の建設材に直接還元され社会中に拡散していたリン 20.5kt が減少し、同時に肥料製造に使用される、輸入リン酸アンモニウムや湿式リン酸由来のリンが 20.5kt 減少する。そのため以下の需給の増減を、産業連関表の各部門間の需給に加えた。

- ・行部門「鉄鋼スラグ」から列部門「複合肥料」への投入を 20.5kt 増やす。
- ・行部門「鉄鋼スラグ」から列部門「舗装材料」への投入を 20.5kt 減らす。
- ・行部門「リン酸アンモニウム」から列部門「リン酸肥料」への投入を 11.8kt（20.5kt × 0.577）減らす。
- ・行部門「湿式リン酸」から列部門「リン酸肥料」への投入を 8.7kt（20.5kt × 0.423）減らす。
- ・行部門「事業用電力」から列部門「粗鋼（転炉）」への投入を 816 百万円増やす。
- ・行部門「工業用水」から列部門「粗鋼（転炉）」への投入を 58 百万円増やす。

④HAP 法により排水からリンを回収し、肥料原料として再利用する。

人間生活から排出される排水中に含まれるリンの量は 57.4kt である、そのうち水処理され水域へ拡散されるリンの量が 38.8kt、下水汚泥として濃縮されるリンが 18.5kt である。本シナリオでは、従来水域へ拡散している排水中から HAP 法により 10kt のリンを回収し、回収物（ヒドロキシアパタイト）を肥料原料として再利用するシナリオを

想定した。

回収技術の原単位表より、排水から 10kt のリンを回収するには 12.5kt のリンを含む排水の HAP 法による処理が必要である、回収に必要な電力費は 580 百万円、薬剤費が 2190 百万円と見積もられる。一方、排水から回収されるリン 10kt を下水汚泥肥料として再利用することにより、工業部門において製造していた複合肥料中のリンの需要が 10kt 減少すると考えられる。そのため以下の需給の増減を、産業連関表の各部門間の需給に加えた。

- ・行部門「排水・下水汚泥」から列部門「汚泥等廃棄物肥料」への投入を 10kt 増やす。
- ・行部門「リン酸アンモニウム」から列部門「複合肥料」への投入を 5.8kt ($10\text{kt} \times 0.577$) 減らす。
- ・行部門「湿式リン酸」から列部門「複合肥料」への投入を 4.2kt ($10\text{kt} \times 0.423$) 減らす。
- ・行部門「事業用電力」から列部門「下水道」への投入を 580 百万円増やす。
- ・行部門「その他の無機化学工業製品」から列部門「下水道」への投入を 2190 百万円増やす。

⑤下水汚泥から Heatphos 法によりリンをバイオリン鉱石と回収し、リン鉱石と代替する。

排水処理により下水汚泥に流入するリンの量は 18.5kt であり、うち 10.2kt は現状で汚泥肥料として利用されている。しかし Heatphos 法はバイオリン鉱石というリンを高濃度かつリン鉱石によく似た性状で回収できることから、本シナリオでは回収リンを肥料として再利用するのではなく、バイオリン鉱石として最終的に工業用の乾式リン酸や各リン化合物のような付加価値の高い製品にも利用することで、従来のような、リン濃度や不純物濃度に寛容な肥料への再利用との差別化を図る。

そこで本シナリオでは汚泥中に含まれるリン 18.5kt に関して、現時点で肥料として再利用されている汚泥中のリンも含めて全てが Heatphos 法によるバイオリン鉱石としての回収プロセスに投入されるシナリオを想定した。回収されたバイオリン鉱石は従来使用しているリン鉱石とブレンド使用することでリン鉱石と全く同じ性能を発揮すると仮定し、工業用途である乾式リン酸の製造にバイオリン鉱石をブレンドしたリン鉱石が使用されるとした。

回収技術の原単位表より、18.5kt のリンを含んだ下水汚泥からは 6.5kt のリンが回収でき、回収に必要な電力費は 1679 百万円、薬剤費が 3585 百万円と見積もられる。一方、回収されたバイオリン鉱石中のリン 6.5kt をリン鉱石にブレンドし湿式リン酸製造に投入することにより、リン鉱石中の必要量すなわち輸入量が 6.5kt のリン分だけ削減される。そのため以下の需給の増減を、産業連関表の各部門間の需給に加えた。

- ・行部門「排水・下水汚泥」から列部門「乾式リン酸」への投入を 6.5kt 増やす（バイ

オリン鉱石を経て乾式リン酸に投入される)。

- ・行部門「リン鉱石」から列部門「乾式リン酸」への投入を 6.5kt 減らす。
- ・行部門「排水・下水汚泥」から列部門「汚泥等廃棄物肥料」への投入を 10.2kt 減らす (ゼロにする)。
- ・行部門「事業用電力」から列部門「下水道」への投入を 1679 百万円増やす。
- ・行部門「その他の無機化学工業製品」から列部門「下水道」への投入を 3539 百万円増やす。

⑥下水汚泥焼却灰から焼却灰の溶融により黄リンを回収する

上記のシナリオ⑤と同様、下水汚泥中のリンの全量 18.5kt を対象とし、焼却灰溶融の手法により黄リンという非常に高純度な状態でリンを回収し、化学工業部門に高度利用するというシナリオを想定した。実際は焼却灰に下水汚泥中に含まれているリンの全量は移行しないと考えられるが、シナリオ⑤のようにバイオリン鉱石として回収する場合と本シナリオのように黄リンとして回収する場合の波及効果の差を検討するため、下水汚泥中のリン 18.5kt は全て焼却灰中に移行し、焼却灰溶融のプロセスに投入されるとした。

回収技術の原単位表より、18.5kt のリンを含んだ下水汚泥の焼却灰からは 12.6kt の黄リンが回収でき、その回収に伴う電力費は 3400 百万円、燃料費が 435 百万円と見積もられる。一方、回収された黄リン 12.6kt を化学工業部門に投入することにより、その他の黄リンの投入量すなわち輸入量が 12.6kt のリン分だけ削減される (元々の輸入量は 31.5kt)。そのため以下の需給の増減を、産業連関表の各部門間の需給に加えた。

- ・行部門「排水・下水汚泥」から列部門「黄リン」への投入を 12.6kt 増やす。
- ・行部門「黄リン」から黄リンから製造される各リン化合物の列部門への投入を $(31.5 - 12.6) / 31.5$ 倍する (輸入された黄リンの各リン化合物への使用量を減らす)。
- ・行部門「排水・下水汚泥」から列部門「汚泥等廃棄物肥料」への投入を 10.2kt 減らす (ゼロにする)。
- ・行部門「事業用電力」から列部門「下水道」への投入を 3400 百万円増やす。
- ・行部門「石油製品」から列部門「下水道」への投入を 435 百万円増やす。

3.3.3 二次資源の循環シナリオによる波及効果の分析

各循環シナリオの実現による、各リン関連財と、二次資源からのリンの回収に伴い新規投入を行った「その他の無機化学工業製品」、「石油製品」、「事業用電力」、「上水道・簡易水道」、「工業用水」、「下水道」の各産業部門への波及効果について、各部門の生産量 (t-P) または生産額 (百万円) への影響分析結果の中でも特に注目すべき変化がある部門を抽出した表を、表 8 に示した。

表 8 シナリオ分析結果 まとめ

単位：t-P、百万円	シナリオ ①	シナリオ ②	シナリオ ③	シナリオ ④	シナリオ ⑤	シナリオ ⑥
リン鉱石	-70261.0	-6420.8	-8916.5	-4349.5	-6468.4	0.1
リン酸質肥料	-35178.5	-3.6	-6.2	2.3	8.7	0.1
複合肥料	-48129.9	-4.9	-8.5	3.2	12.0	0.2
湿式リン酸	-68403.3	-6240.3	-8665.8	-4227.2	8.6	0.1
黄リン	-3.9	0.0	0.0	0.0	0.1	-12584.5
リン酸アンモニウム	-685.1	-71.9	-99.9	-48.7	0.1	0.0
排水・下水汚泥	0.0	0.0	0.0	10000.0	-3728.7	2378.4
その他の無機化学工業製品	-8199.2	153.8	-138.7	1644.4	2766.9	0.9
石油製品	-8481.1	2238.8	-47.4	55.1	185.4	524.5
事業用電力（百万円）	-3942.7	3835.6	804.8	625.1	1825.8	3555.6
上水道・簡易水道（百万円）	-267.6	186.4	-3.0	2.4	8.4	5.1
工業用水（百万円）	-384.3	-1.9	53.0	2.0	7.3	0.4
下水道（百万円）	-459.9	-0.7	-4.0	1.8	6.7	1.4

シナリオ①の波及効果分析の結果

例えばシナリオ①の結果を見ると、施肥量を調整することでリン酸質肥料・複合肥料としてのリンの投入量を 100kt-P 削減することにより、リン鉱石の生産量すなわち輸入量の約 70kt-P（シナリオ実行前の輸入量の約 7 割）を削減することができるということが分かる。リン酸質肥料・複合肥料の投入が減るということは、それらの製造に必要な湿式リン酸やリン酸アンモニウムの投入量が減り（それぞれ-68.4kt-P、0.7kt-P）、同時にリン酸アンモニウムの製造に必要な乾式リン酸の投入量が減り（-0.8kt-P）、そして湿式リン酸と乾式リン酸の製造に必要なリン鉱石の輸入量が減る（-70.3kt-P）、といった波及効果である。なお産業連関分析による波及効果は国内の生産活動の需給変化を表すものである（リン鉱石と黄リンの部門を除く）ため、輸入量の増減については結果として直接的には出力されない。本シナリオはリン酸質肥料・複合肥料の投入量を 100kt-P 削減するシナリオなのにも関わらず、表 8 におけるそれらの削減量の合計がおよそ 83kt-P であるのはこのためであり、残りのおよそ 17kt-P はリン酸質肥料・複合肥料の製造に使用されるリン酸アンモニウムの、海外からの輸入量の削減分である。

本シナリオでは、作物中に吸収されずに土壤に拡散するリン量 224.5kt のうち半分が、作物が吸収可能な状態にあると仮定し 100kt-P の肥料の投入を削減した場合の波及効果を求め、その結果は、現在日本が輸入しているリン鉱石の 7 割をも削減でき、産出国によるリン鉱石の囲い込みや輸入価格の高騰も考慮すると、過剰施肥の状態にある農業部門における施肥量の調整は、非常に効果の大きなリンの有効利用であることが分かる。また、もし土壤に拡散するリンのうち作物が吸収可能な割合が本シナリオの場合

(100/224.5) より大きい場合は、さらに多くのリン鉱石の輸入量の削減が見込まれる。

シナリオ②の波及効果分析の結果

鶏糞の炭化处理により 14.7kt のリンを化学肥料として再利用することによる国内のリンの需給への波及効果は、リン鉱石の輸入量において現行の 6.3%減である-6420t-P であることが分かった。シナリオ①と同様に、リン鉱石の輸入減少と共に湿式リン酸や乾式リン酸の生産量も減少する。

シナリオ①と違い、シナリオ②から⑥では二次資源からのリンの回収に伴い電力や石油製品といった原料・エネルギーの追加投入が行われるため、それらの部門では生産額が増加する可能性がある。例えば表 8 の事業用電力部門における生産額の変化を見ると 3836 百万円の増加、現行の国内全体の事業用電力の消費額と比較した変化率が 0.03% の増加となっている。これは、鶏糞中のリンの肥料としての再利用・肥料減産等による電力消費額の減少よりも、リンの再利用に伴う電力消費額の増加の方が大きいため、事業用電力部門の生産額の増加に結びついていると言える。

シナリオ③の波及効果分析の結果

鉄鋼スラグの磁気分離により 20.5kt のリンを化学肥料として再利用することによる国内のリンの需給への波及効果は、リン鉱石の輸入量において現行の 8.8%減である-8917t-P であることが分かった。リン関連財の需給の増減の傾向は、二次資源から回収したリンを同じく肥料として再利用しているシナリオ②と同様であるが、スラグの磁気分離によるリンの回収には主に電力と工業用水しか使われないことから、回収リンの肥料への再利用・肥料の減産の影響により、無機化学工業製品や石油製品の生産量は減少しており、リンの回収に伴い発生する各新規投入に関する部門の生産額の合計値は、シナリオ②よりもシナリオ③の方がかなり小さく、比較的経済的に多くのリンを循環利用していることが分かる。

シナリオ④の波及効果分析の結果

HAP 法により排水から 10kt のリンを回収し、肥料へ再利用することによる国内のリンの需給への波及効果は、リン鉱石の輸入量において現行の 4.3%減である-4350t-P であることが分かった。肥料としての再利用のため、各リン関連財への需給の増減の傾向は、シナリオ②、③と同様である。なお「排水・下水汚泥」部門の生産量が 10kt の増加、増加率にして 98%という結果を示しているが、これは、元々河川や海洋などの水域に放流され産業部門の外へ流出していたリン 10kt を汚泥等廃棄物肥料として再利用したことで、産業部門に投入されるリンが 10k 増加し、その量が現行で下水汚泥中のリンを汚泥等廃棄物肥料として再利用している量 10.2kt に対し、98%であることを示している。このように、本シナリオによる排水からのリンの回収により、排水と下水汚泥から

生産される廃棄物等汚泥肥料中のリン量がおよそ 2 倍になることが分かる。また、HAP 法によるリンの回収では水酸化ナトリウムや塩化カルシウムといった無機薬品を多く使用するため、「その他の無機化学工業製品」部門の生産額は 1645 万円 (0.20%) と比較的大きな増加となっている。

シナリオ⑤の波及効果分析の結果

Heatphos 法により下水汚泥から 10kt のリンをバイオリン鉱石として回収し、リン鉱石とのブレンド使用により乾式リン酸を製造することによる国内のリンの需給への波及効果は、リン鉱石の輸入量において現行の 6.4%減である-6468t-P であることが分かった。シナリオの設定による乾式リン酸や湿式リン酸の需給の変化はないため、乾式リン酸の生産量の一部がバイオリン鉱石由来のものとなり、下水汚泥より製造されたバイオリン鉱石中のリン分だけリン鉱石の輸入のみが少なくなるシナリオであり、他のリン関連財の需給量は殆ど変化しない (およそ 0.01%以下)。なお「排水・下水汚泥」部門の生産量が-3729t-P と、およそ 37%減少しているがこれは、現行で汚泥等廃棄物肥料として再利用している下水汚泥も含めて、下水汚泥からのバイオリン鉱石としての回収を行ったためであり、再利用されるリンの量だけで見ると、現行の、汚泥等廃棄物肥料として再利用する方が、バイオリン鉱石として再利用するより多くのリンの循環利用を行っているということを示している。

リンの二次資源をバイオリン鉱石というリン濃度の高い状態で再利用することのメリットは、リン鉱石を工業分野で使用される乾式リン酸の製造に用いることで、製造が容易な肥料製造にではなく、より付加価値の高い化学工業部門にリンを投入できることにある。シナリオ②、③、④のように肥料原料として回収されるリンはそのリン濃度や他の共存成分から、純度の求められる工業分野では利用が難しいため、バイオリン鉱石のようなリンの回収物は、肥料原料として回収されるリンよりも高い付加価値を持った商品と言える。ここでその経済性を試算してみると、本シナリオの導入による、国内産業の生産額の増減が、表 8 に示した部門を含めて+7575 百万円であると計算されたのに対し、リン鉱石の輸入削減量 6468t-P 分の輸入価格は、2010 年の貿易統計より得られる日本のリン鉱石の輸入価格 (1t-P あたり 0.150 百万円) を参照することで 972 百万円と計算され、世界でのリン資源の枯渇性を無視し経済性だけで判断した場合は、現行よりも不利なシナリオであると、今回の分析より判断することができる。なお、Heatphos 法によるリンの回収のために直接投入されるのは、その他の無機化学工業製品と事業用電力による 5218 百万円であり 7575-5218=2357 百万円が、国内全体への間接的な波及効果である。

シナリオ⑥の波及効果分析の結果

下水汚泥の焼却灰を溶融・還元することにより下水汚泥焼却灰から 12.6kt のリンを黄

リンとして回収することによる国内のリンの需給への波及効果は表 12 のようになり、黄リンの輸入量は現行の 40.0%減である-12.6kt-P であることが分かった。本シナリオでは肥料原料やリン鉱石としてではなく、工業分野で使用される黄リンとしてリンを回収し、その分だけ黄リンの輸入量を削減するというシナリオのため、リン鉱石の輸入量や湿式リン酸・乾式リン酸等の生産量は殆ど変化しない。「排水・下水汚泥」部門の生産量が 2378t-P (23.3%) の増加は、シナリオ導入前では汚泥等廃棄物肥料として産業部門に投入されていたリン量よりも、シナリオの導入により黄リンとして産業部門に投入されたリン量の方が多ことを示しており、しかも黄リンという非常に高純度で付加価値の高いリンとして再利用が行われている。

ここで、シナリオ⑤で行ったのと同様、本シナリオ導入の経済性を試算すると、国内産業全体における生産額の増加が 5991 百万円であるのに対し、黄リンの輸入削減量 12.6kt-P 分の黄リンの輸入価格は、2010 年の貿易統計による日本の黄リン 1t あたり輸入価格 0.274 百万円という値を用いて計算すると 3450 百万円となるため、シナリオ⑤の場合と比較して経済的なデメリットが少ないシナリオだと判断される。なお黄リンの回収に伴う石油製品と事業用電力の直接的な投入費用は 3836 百万円であるため、黄リンへの再利用のプロセスだけを考えて場合、今後の更なる回収技術の改良の可能性や世界でのリン資源の価格の高騰を考慮に入れると、今後採算が取れてくる見込みがあり、非常に有用性のある回収技術・循環シナリオであると言える。なおこのシナリオと同様の回収技術を用いた黄リンの回収はオランダの Thermphos 社が事業化に成功している。

3.4 結論と考察

リンの二次資源の循環利用のシナリオの導入に伴って発生する各産業部門におけるリンの需給量の変化と、社会への経済的な波及効果の分析を行い、以下のような結果を得た。

○農業分野において使用される化学肥料としてのリンの投入量を 100kt-P 抑えることにより、現在日本が輸入しているリン鉱石の約 7 割 (70.3kt-P) を削減可能であるため、施肥量の調整はリンの供給の大きな削減ポテンシャルである。

○鶏糞の炭化処理、鉄鋼スラグの磁気分離、排水の HAP 法による処理の各シナリオの導入により、リンを肥料原料として回収・再利用した場合、リン鉱石の輸入量をそれぞれ 6.3% (6.4t-P)、8.8% (8.9t-P)、4.3% (4.3t-P) 削減できることが分かった。

○近年は下水汚泥からリンをバイオリン鉱石や黄リンといった高いリン濃度で回収する技術も開発されており、付加価値の高いリン製品として工業分野での再利用が期待される。シナリオ分析の結果、Heatphos 法を用いた下水汚泥からのバイオリン鉱石の回収により、リン鉱石の輸入量は 6.4% (6.5kt-P) 削減されるものの、リン鉱石の輸入削減分の価格が 972 百万円なのに対し、シナリオ導入による国内産業全体の生産額は 7575 百万円の増加であり、経済的には不利な循環利用であることが分かった。

○下水汚泥の焼却灰を溶融・還元することにより黄リンを回収するシナリオにより、黄リンの輸入量を 40% (12.6kt-P) 削減でき、その削減分の黄リンの価格が 3450 百万円であるのに対し、黄リン回収に伴う電力費等の直接的な費用は 3836 百万円、国内産業全体の生産額は 5991 百万円であり、今後の回収技術の改良の可能性やリン資源の価格高騰を考慮すると、非常に有用性のある回収技術・循環シナリオであると言える。

以上の過程で得られた、国内のリンのマテリアルフロー分析で得られたデータを元に構築した産業連関表と、作成したリンの回収技術の原単位表を用いて、リンの需給に関する波及効果を計算するための分析ツールを、リン資源循環モデル IPCIO として提案する。IPCIO を用いることで、今後国内で起こりうる国内消費構造の変化や新しいリンの二次資源の有効利用をシナリオとして自由に設定し、それ伴うリンの需給の変化や社会への波及効果を定量的に分析することが可能であり、今後のリン資源の循環利用・有効利用を考察・促進する上で非常に有用なモデルになると考える。

参考文献

- 1) S. Nakamura, K. Nakajima, Y. Kondo and T. Nagasaka: The Waste Input-Output Approach to Material Flow Analysis: Concepts and Application to Base Metals, Journal of Industrial Ecology, Vol.11 ,No.4, 50-63 (2007)
- 2) ポケット肥料要覧 2008
- 3) 「作物別の目標収量、標準施肥量から見た N, P 収支と環境負荷ポテンシャルの研究」(丸山ら) <http://soil.en.a.u-tokyo.ac.jp/jsidre/search/PDFs/08/08P10-30.pdf>
- 4) http://www.agri.pref.hokkaido.jp/fukyu/hdk/honsyo/uma/k_a3.html
- 5) 吉池昭夫：日本土壌肥科学雑誌，54，pp.255-261(1983)
- 6) 西尾道徳：環境と農業，農山漁村文化協会，(2005)。
- 7) 大竹久夫，“リン資源の回収と有効利用”，サイエンス&テクノロジー，東京(2009)
- 8) 下水汚泥資源利用協議会誌 再生と利用 Vol.26 No.98(2003)
- 9) 新技術内外畜産環境情報 http://www.leio.or.jp/pdf/38/shingi1_28.pdf
- 10) 久保裕也，松八重(横山)一代，長坂徹也，マルチフェーズ脱リンスラグのリン濃縮相の磁気分離，鉄と鋼，Vol.95 No.3，pp.300-305 (2009)
- 11) 横山一代，久保裕也，森一広，岡田英彦，竹内秀次，長坂徹也，強磁場を利用した製鋼スラグからのリンの分離回収，鉄と鋼，Vol.92，No.11，pp.683-689 (2006)

4. リンの資源循環を目的とした技術開発とインベントリデータの構築

4.1 未利用資源からの回収リンの肥料への活用

東京農業大学応用生物科学部

後藤 逸男

4.1.1 研究の目的

リン酸は植物生育に不可欠な多量要素のひとつであり、窒素、カリと共に肥料の三要素といわれるが、土壌表土中の平均含有量は0.1%程度¹⁾、土壌溶液中では通常 0.3 mg P L^{-1} 以下²⁾と非常に少ない。また、わが国の最も主要な畑土壌のひとつである黒ボク土では施肥リン酸が活性アルミナに固定されるためリン酸肥効率が低く、リン酸肥料はわが国の農業生産にとってきわめて重要な農業資材である。しかし、わが国にはリン酸肥料の原料となるリン鉱石資源の産出が皆無であり、そのすべてを海外に依存してきたが、1970年代から世界的なリン鉱石資源の枯渇³⁾が指摘され、2008年には中国からの輸入関税の引き上げなどにより肥料価格の高騰を招いた。今後は、家畜排せつ物、下水汚泥、製鋼スラグなどの未利用資源からリン酸を回収して有効活用すると共に、これまで長年にわたり続けられてきた「土づくり」により農耕地土壌中に蓄積したリン酸を有効活用することが必要となる⁴⁾。

そこで本研究では、園芸地域におけるリン酸蓄積量の把握とその活用、未利用資源中に含まれるリン酸のリン酸肥料としての有効性について検討した。

4.1.2 研究内容および結果の概要

4.1.2.1 土壌中にリン酸が蓄積した野菜ハウスでの蓄積リン酸活用試験

(1) 静岡県磐田市のチンゲンサイハウスでの蓄積リン酸活用試験

静岡県磐田市のチンゲンサイの周年栽培ハウスでは、年間6作ほどチンゲンサイの周年を栽培している。1979年に台地上の赤黄色土壌畑にハウスを建て、その後約20年間は有機配合肥料と年間5t/10a程度の豚ふん堆肥による土づくりを続けてきた。1996年に採取した作土の可給態リン酸は $540 \text{ mg}/100 \text{ g}$ 、そのうち $75 \text{ mg}/100 \text{ g}$ が水溶性リン酸であった(図1左図)。そこで、2001年よりリン酸削減試験を開始した。ここで可給態リン酸とは土壌中のリン酸の中で植物に供給可能な形態のリン酸である。

面積 180 m^2 のハウスを二分して、慣行区と改善区を設けた。改善区の肥料には筆者らが開発・実用化した搾油生ごみ肥料「みどりくん」を使った。「みどりくん」とは、事業系生ごみを原料にわずか数時間で乾燥・搾油・成型した資材で平成22年10月に肥料取締法に基づく仮登録証が交付されている。肥料成分は窒素・リン酸・カリ：3.5-1-1のいわゆる低成分肥料であるため、リン酸過剰土壌に適したリサイクル肥料といえる。

改善区における作毎の施肥量は7-2-10 kg/10a程度で、土壌診断結果に基づいて調節した。なお、「みどりくん」だけではカリが不足するので、必要に応じてケイ酸カリや硫酸カリなどの単肥で補った。慣行区には従来どおりの施肥を計画していたが、農家の施肥改善意識が高まり、試験開始当初より改善区とほぼ同等となった。具体的には、有機配合肥料(8-1-8)を施用している。

本ハウスでの栽培試験は2013年1月現在で、67作目のチンゲンサイ栽培を継続中である。この間、改善区には「みどりくん」以外にリン酸を含む肥料は一切施していないが、チンゲンサイの収量や品質には全く問題なかった。「みどりくん」は既存の有機質肥料よりゆっくり窒素が効くので、副次的効果としてチンゲンサイ中の硝酸含有量を軽減することができた。

12年間で土壌中の可給態リン酸は図-2のように、右肩下がりに減少し、2013年1月現在で332mg/100gとなった。

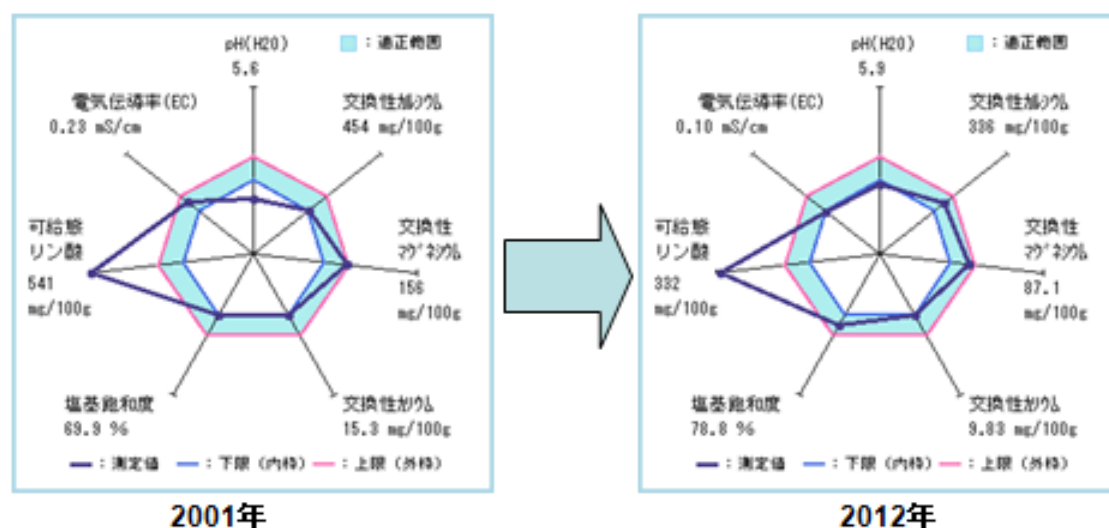


図-1 リン酸削減試験開始前（左）と最近の土壌診断図（右）

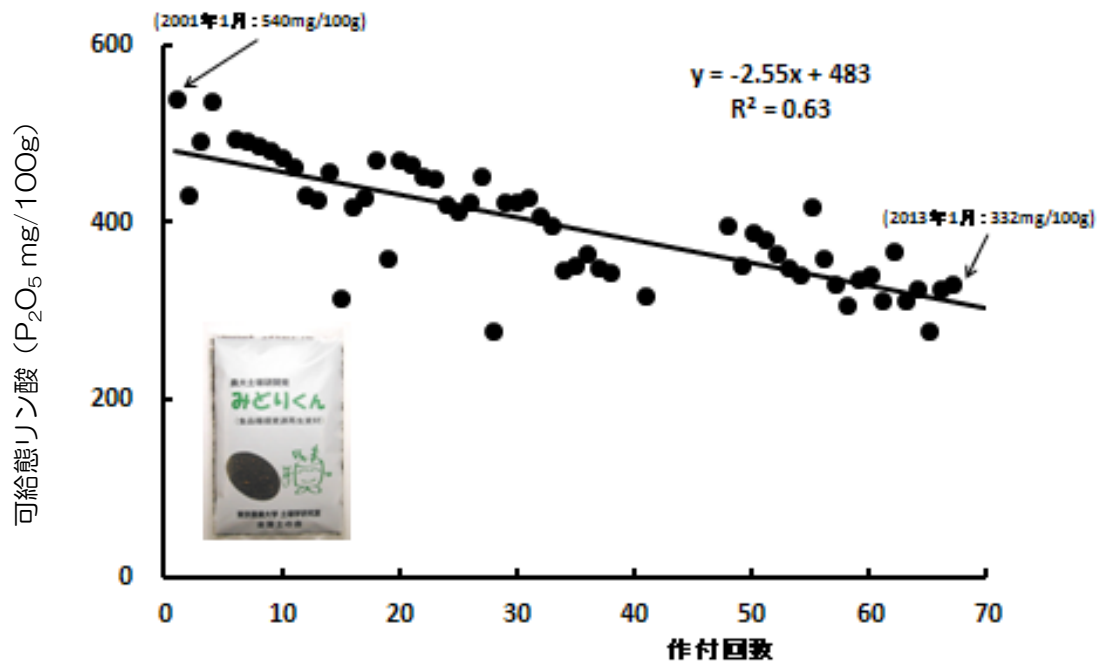


図-2 搾油生ごみ肥料の連用による可給態リン酸量の経時変化

(2) 埼玉県加須市のキュウリハウスでの蓄積リン酸活用試験

ここでは、埼玉県加須市においてハウスでのキュウリ栽培を営むある農家に着目した調査結果を報告する。約30年間キュウリ栽培を続けてきたハウス土壌中には硝酸態窒素と可給態リン酸が大量に蓄積していた。それまでの三要素横並びの施肥(年間 50-60-50 kg/10a)がその原因であった。東京農大卒業後、2008年より本格的に就農した。

まず、三要素横並びの施肥をリン酸の少ないV型施肥に改め、窒素施用量も削減した。2011年の半促成栽培からハウスを二分して、慣行区と本研究室で開発した搾油型生ごみ肥料「みどりくん」区を設けた。ただし、慣行区とは施肥改善を行ってきた2005年以降の施肥設計量(20-9-4 kg/10a)であるので、一般的なキュウリハウス栽培に比べると大幅に削減されている。2011年9月から始めた越冬栽培での「みどりくん」区の施肥量は、20-5-6 kg/10aとした。2011年の半促成・越冬、2012年の半促成まで3作の合計収量は表1右のように両区共に43t/10aで区間差は全くなかった。

図-3右のように、今年の太陽熱消毒終了後の作土中には、400mg/100g以上の可給態リン酸、40mg/100g以上の水溶性リン酸が残存していた。ECが0.9mS/cmと高い原因は、太陽熱消毒により土壌中の地力窒素が放出されたためである。このようなケースでは基肥無施肥で定植し、その後のキュウリの生育とリアルタイム土壌診断・植物診断により窒素単肥を追肥することが合理的である。

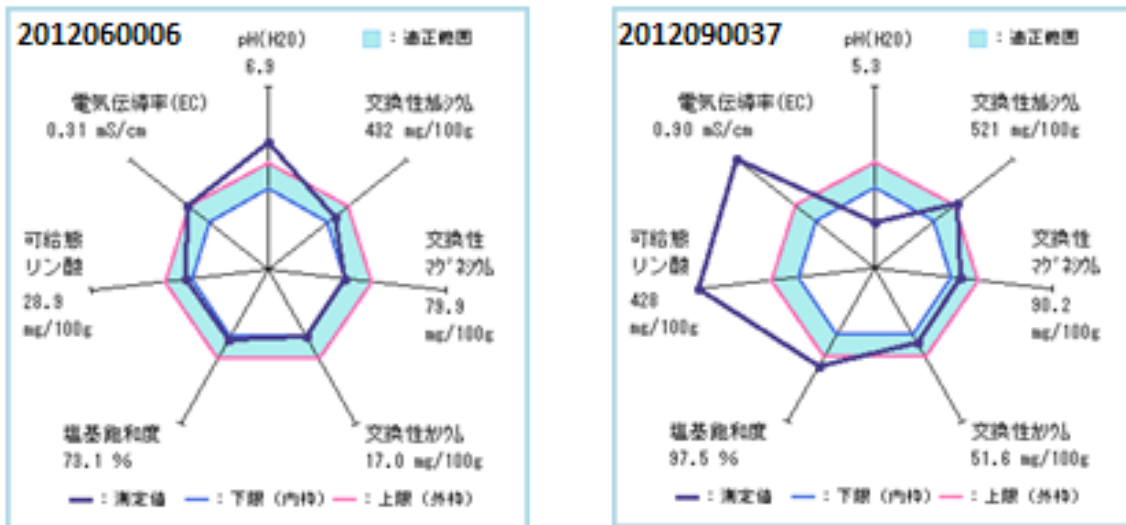


図-3 リン酸欠乏ハウス（左）と過剰ハウス（右）の土壌診断図

表-1 リン酸欠乏ハウス（左）と過剰ハウス（右）でのキュウリ収量

試験区	2011年 抑制	2012年 促成
改善区	13.2	13.1
慣行区	13.6	12.0

試験区	2011年 半促成	2012年 越冬 合計 促成
改善区	17.7	8.3 26.0 17.2
慣行区	18.2	7.8 26.0 17.3

4.1.2.2 リン酸が欠乏する野菜ハウスでのリサイクルリン酸資材の活用試験

2008年に地域の基盤整備事業により、上記のリン酸過剰ハウスに隣接する水田を埋め立て、新たにキュウリハウスが建てられた。その直後の可給態リン酸はわずか2.5mg/100gに過ぎなかった(図-3左)。そこで、大量の購入リン酸肥料を施用して、2008年9月の越冬栽培からキュウリの作付が開始された。2010年11月には作土の可給態リン酸は14mg/100gにまで増加した。しかし、一般のキュウリハウス土壌に比べるとリン酸含有量は著しく少ない。

このリン酸欠乏ハウスは、清水農園と本研究室とのコラボで2011年よりリサイクルリン酸肥料を活用したキュウリ栽培を2011年7月から始めることになった。約10aのハウスを二分して慣行区とリサイクルリン酸区を設けた。2012年春からの促成栽培で、慣行区は全て購入肥料で26-55-31kg/10a、リサイクルリン酸区ではリン酸肥料として、地元で入手しやすい豚糞堆肥(塩酸抽出法：0.4-4.9-2.1)を使うことにした。リン酸とカリウムは全て堆肥で賄い、不足する窒素を搾油型生ごみ肥料「みどりくん」で補った。

表-1左のように、2011年の抑制と2012年の促成栽培合計の収量は両区共に26t/10aで

あった。

4.1.2.3 下水汚泥焼却灰を主原料とするリサイクルリン酸資材の開発

下水中のリン酸量は家畜排せつ物に比べて 1/3 程度に過ぎないが、発生源が下水処理場であるためリサイクルしやすいリン酸である。これまで農業界や緑化業界では主に下水汚泥堆肥(汚泥肥料)として農業利用してきたが、それらは下水汚泥発生量の 10%程度に過ぎず、約 70%は焼却灰としてセメント原料あるいは埋立処分されている。下水汚泥焼却灰中にはリン鉱石とほぼ同等の約 30%のリン酸が含まれているので、これらを再資源化しない手はないと思われるが、現状ではその多くがリン酸の混入が嫌われるセメント原料として使われている。その他の化学組成を両者で比較すると焼却灰中には土砂由来のケイ酸とアルミナが多く、カルシウムはリン鉱石より少ない。また、リン鉱石中のリン酸は主にカルシウムと結合したカルシウムアパタイトとして存在しているのに対して、焼却灰ではリン酸アルミニウムを形成している。いずれもそのままではリン酸肥料として効きにくい形態となっているので、何らかの化学的処理を施す必要がある。

下水からリン酸を回収する技術のうちで、実用化されている資材としてヒドロキシアパタイト(HAP)、リン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)、リン酸カルシウムと汚泥炭の他に実用化可能技術として熔成汚泥灰複合肥料などがある。これらのようなすでに実用化あるいは実用化可能なリン酸分離技術により製造されるリン酸資材はいずれもリン酸肥料として有効であるばかりでなく、処理過程で有害元素が除去されるため、極めて有望な国産リン酸肥料として期待される。ただし、処理に要する経費が最も大きな課題であり、実用化の妨げとなっている。

そこで、本研究では下水汚泥焼却灰に簡易な処理を施すことによりリン酸肥料として利用する方法について検討を加えた。

下水灰には 20~30%におよぶリン酸が含まれているが、その存在形態が主にリン酸アルミニウムである。一方、従来からリン酸肥料の原料であるリン鉱石中のリン酸の形態はリン酸三カルシウムで、いずれの形態のリン酸化合物も植物には吸収利用されにくいことが知られている。また、農地土壌中にはリン酸アルミニウムとして固定されたリン酸が多量に残存している。これらの植物に利用されにくいリン酸を可溶化する方法として、リン鉱石にクエン酸などの有機酸を混ぜて農地に施用する、あるいは農地に有機酸を施用するとリン酸が可溶化して、植物に吸収利用されやすくなるという報告がある⁵⁾。

そこで、下水灰にクエン酸を添加した資材の試作を検討した。ただし、下水灰とクエン酸の混合物を土壌に施用すると土壌微生物の作用によりクエン酸が迅速に分解されてしまうと考えられた。そのため、下水灰とクエン酸との混合の他に従来から土壌改良資材として農業利用されている天然ゼオライトを混合することにした。

試作リン酸資材の主原料として、G市産の下水汚泥焼却灰(以下、下水灰)を供試した。クエン酸には試薬粉末クエン酸の他に、クエン酸発酵工場で副産物として得られるクエン酸

発酵廃液(以下、クエン酸廃液)、天然ゼオライトには福島県産のモルデナイトを主体とする粉末状ゼオライトを供試した。本研究に供試した下水灰、対照肥料とした過リン酸石灰、熔成リン肥、岐阜市産の下水灰から生産したリン酸カルシウムの形態別リン酸含有率および微量元素、有害元素含有率は表2、3のとおりである。ここで、酸分解性リン酸とは熱硝酸により加熱溶解するリン酸でほぼ全リン酸量に匹敵する。また、ク溶性リン酸とは2%クエン酸溶液に溶解するリン酸、水溶性リン酸とは水に溶解するリン酸であり、いずれも肥料取締法で定義されている。

表2 試作資材の形態別リン酸含有率 P₂O₅ %

資材名	酸分解性	ク溶性	可溶性	水溶性
リン酸カルシウム	29.4	28.9	14.5	0.3
過リン酸石灰	20.5	19.4	19.1	17.5
熔リン	24.8	19.8	11.2	0.5
下水灰ペレット	11.3	7.4	5.6	3.9

試作方法は、次のとおりである。粉末クエン酸あるいはクエン酸廃液とゼオライトの混合物と下水灰の質量比が1:1となるように混合し、ディスクペレッタで3mm×5mmに成型加工した(写真1)。本資材の全リン酸および水溶性リン酸含有率は表-2のとおりである。下水灰単独では全リン酸22.5%、水溶性リン酸0.13%であったが、クエン酸・ゼオライト混合物との混合により全リン酸は半減

したが、水溶性リン酸の顕著な増加が認められた。また、各資材の微量元素(銅・亜鉛)と有害元素(ヒ素・カドミウム・鉛・水銀)含有率は表-3のとおりである。有害元素含有率は肥料取締法による汚泥肥料の基準値を大きく下回ったが、銅では約700mg/kg、亜鉛では約1,300mg/kgと高い値を示した。

表-3 試作リン酸資材の微量元素・有害元素含有率

資材名	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
	mg/kg					
リン酸カルシウム	138	631	27.0	1.10	12.0	0.00
過リン酸石灰	0.41	40.2	5.10	3.00	9.00	0.00
熔リン	10.6	9.02	3.10	0.20	5.90	0.00
下水灰ペレット	1377	2501	43.0	3.60	36.0	0.10
汚泥肥料 基準値	—	—	50.0	5.00	100	2.00



写真1 試作リン酸肥料の形状

4.1.2.4 各種リサイクルリン酸資材の持続効果の比較

リン酸肥料資源の安定確保の一環としてバイオマス資源や未利用資源からさまざまな手法でのリン酸分離・濃縮技術が開発されつつある。今後、リサイクルリン酸資材実用化に当たっては、できる限り経費をかけず、かつ肥効持続効果の高い資材の開発が期待される。

そこで、本報では各種リサイクルリン酸肥料の肥効とその持続効果を比較した。

(1) 実験方法

表4 供試リン酸資材のリン酸含有率および溶出率 [%]

資材名	P ₂ O ₅	ク溶率	可溶率	水溶率
下水灰ペレット	11.3	65.4	49.6	34.5
エコリン	18.9	86.2	74.1	0.5
リン酸Ca	31.5	96.8	46.0	1.9
MAP	30.2	97.9	93.4	3.0
リン酸濃縮スラグ	29.7	96.6	56.6	0.0
脱リンスラグ	3.0	69.3	36.4	0.0
鶏ふん堆肥	5.9	75.0	59.1	15.3
過リン酸石灰	19.2	95.3	87.3	80.4
熔リン	21.2	93.2	52.8	2.0
重焼リン	34.9	100	82.1	65.0

※ク溶率、可溶率、水溶率については全リン酸中の%

下水系資材として下水焼却灰にクエン酸とゼオライトを混合・ペレット化した資材(以下、下水灰ペレット)・熔性汚泥灰複合肥料・リン酸カルシウム・MAP、製鋼スラグ系資材として脱リンスラグ・リン酸濃縮スラグ、家畜糞尿系資材として鶏ふん堆肥、対照肥料として、過石・熔リン・重焼リンを用いた。各リン酸資材の全リン酸含有率およびク溶率・可溶率・水溶率は表-4のとおりである。

栃木県鹿沼市の未耕地から採取した多腐植質黒ボク土に上記リン酸資材を P₂O₅として 2.0g/pot 施用し、1/5000a ワグネルポットを用いて1作目にコマツナ、2, 3作目にはヒロシマナを栽培した。2作目以降リン酸を施用せず、N : 0.7g/pot, K₂O : 0.5g/pot を毎作毎に施用した。

(2) 実験結果

1作目では、全資材共に化学肥料と同等程度のリン酸肥料を示したが、持続効果は著しく相違した。黒ボク土では、リン酸濃縮スラグ・リン酸カルシウム・鶏ふん堆肥の持続効果が熔リン・重焼リンと同等であった。その他の資材の持続効果は前2者に劣ったが、簡易な加工で製造できる下水灰ペレットの肥効は過リン酸石灰と同等であった。MAP と脱リンスラグの肥効は過リン酸石灰に劣った。

下水灰ペレット、鶏ふん堆肥、リン酸濃縮スラグは既存リン酸肥料に優る持続性の高いリサイクルリン酸肥料として有望で、両資材中に共存する成分が肥効向上に関与すると考えられる。



写真2 一作目のチンゲンサイの生育状況と生育量の比較

同一アルファベット間に有意差なし、Tukey法(p=0.05)

4.1.3 総合考察

Matsubae ら⁶⁾が2009年にまとめた国内におけるリンのマテリアルフローによれば、年間約160万トンのリン酸(P_2O_5)がさまざまな形態で輸入されている。そのうち約24%を食料と飼料が占めている。次いでリン安やリン酸液などのリン酸肥料原料(21%)あるいは化学品原料(21%)で、リン鉱石としての輸入量は全体の15%にまで低下している。鉄鉱石などリン鉱石以外の輸入鉱物資源に含まれるリン量が輸入リン鉱石より多く、全輸入量の約19%を占めている。それらの輸入リン酸の最も大きな用途は化学肥料で、それらに有機質肥料などを合計すると年間約90万トンが農地に施用されている。農地からは農産物として約9万トン、家畜肥育に約20万トン利用されるが、その一方約34万トンのリン酸が家畜排せつ物として排出され、その大部分が堆肥として土壌還元されるため、土壌中には年間約86万トンのリン酸が蓄積されることになる。このリン酸がわが国の全農耕地465万haに一律に蓄積するとすれば約18 kg/10a/年となる。ただし、農耕地へのリン酸施用量は一律ではないため、土壌中のリン酸蓄積量は地目により著しく相違する。

最もリン酸が蓄積している農地は施設(ハウス)で、その中でも野菜ハウスや花卉ハウスでは著しいリン酸過剰状態にあることが、本研究初年度の現地調査からも明らかになった。



写真3 二作目のヒロシマナの生育状況と生育量の比較



写真4 二作目のヒロシマナの生育状況と生育量の比較

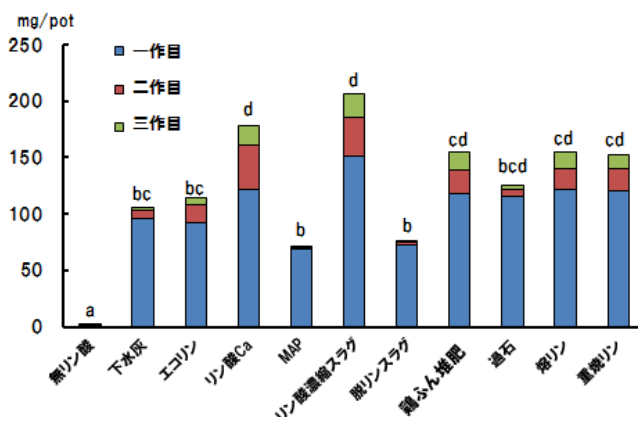


図-4 三作のリン酸吸収合計量

同一アルファベット間に有意差なし, Tukey法 ($\alpha=0.05, n=3$)

長野県のダリアハウスでは長期にわたって収穫を継続するため三要素が混合された液肥を追肥として施用していた。その中に含まれるリン酸量は全リン酸施肥量 84 kg/10a の約半量に達していた。また、土づくり資材として施用される牛ふん堆肥中にも液肥とほぼ同量の 32 kg/10a のリン酸が含まれていた。ダリアの年間リン酸吸収量は 5~10 kg/10a 程度と判断されるので、明らかなリン酸の過剰施用である。

セルリーはハウス内で栽培する野菜の中でも多肥であることが知られている。わが国のセルリー二大産地のひとつである静岡県浜松市では、長年にわたる連作とリン酸を始めとする土壌養分の過剰が一因で萎黄病が多発していた。2004 年に萎黄病で全滅したハウスで 2005 年より萎黄病対策と施肥合理化試験を実施した。萎黄病は土壌改良と太陽熱消毒により撲滅することができた。さらに、2006 年からは無リン酸で 6 年間にわたりセルリー栽培を続けてきたが、収量品質に影響はなかった。

また、多量の可給態リン酸が蓄積していた静岡県磐田市のチンゲンサイ周年栽培ハウスで、2001 年より生ごみ肥料とカリ肥料のみを施用してリン酸の大幅削減試験を実施したが、2013 年現在で収量、品質には全く影響がなかった。チンゲンサイでは年間に 6~9 kg/10a の蓄積リン酸を吸収し、ほぼその量のリン酸が土壌中から減少していた。

静岡県内で実施してきた野菜ハウスでのリン酸無施用あるいは削減試験の結果からも明らかなように、土壌中の可給態リン酸が過剰に蓄積したハウスでのリン酸肥料削減は可能であるが、現実的にはさまざまな困難を伴う。最大の課題は、これまで長年にわたりリン酸肥料の多量施用を続けてきた農家の意識である。農家には、「肥料を施せば、施すほど収量が高まる。」「土づくりにリン酸肥料は不可欠」などの固定概念が強い。そのため、土壌診断分析により可給態リン酸の過剰が認められても、施肥削減を実行する農家は極めて少ない。もうひとつの課題は、肥料を販売する業者の意識である。わが国では、30 年ほど前から土壌診断分析が各都道府県の農業改良普及センターや JA で行われてきたが、当初の目的は、わが国の痩せた農耕地の土壌肥沃度を高めることであつた。そのため、土壌診断分析を行うと分析結果と共に肥料や土壌改良資材の処方箋が付いてきて、農家はその処方箋通りに施肥を行うことに習慣づけられてきた。また、JA や肥料業者には肥料や資材を売らんがための土壌診断分析が行われてきた経緯もある。

今後、可給態リン酸が過剰となった農耕地へのリン酸肥料削減には、農家や肥料業界関係者の意識を根本的に改革する必要がある。

家畜排せつ物、下水汚泥、生ごみなどバイオマス資源中には、国内で利用される以上のリン酸が含まれている。家畜排せつ物についてはその大部分が堆肥として農業利用されているが、その多くが土壌改良資材として使われるため、農家には家畜ふん堆肥が肥料であるとの認識はきわめて低い。良質な完熟堆肥程高い価格で取引されるため、利用できる農家は単位面積当たりの収益が高い園芸農家であることが多い。完熟堆肥には、リン酸などの肥料成分が濃縮されるため、連用すればさらに土壌養分の過剰を助長することになる。

本研究初年度の試験のように、完熟牛ふん堆肥をリン酸肥料として利用した結果、重焼

リンの約 90%のリン酸の肥効を示した。今後は、家畜ふん堆肥を肥料として使わせるための啓発と共に、農家が利用する堆肥中の肥料分量をリアルタイムに分析するための分析法の開発が必要である。

下水汚泥中からのリン酸回収については、すでに様々な技術が開発されている⁷⁾が、実用化事例はごくわずかに過ぎない。その主な原因は回収のための経費が嵩むことである。2008年に中国からのリン鉱石輸入関税の引き上げにより、下水汚泥中のリン酸に大きな関心が高まったが、その後の価格安定化によりその勢いは一気に衰えた。従来から、低コストで下水灰からリン酸を回収する技術の開発が望まれていたが、本研究により下水灰・ゼオライト・有機酸発酵廃液を原料とする混合ペレット資材が開発された。

一方、製鋼スラグ中のリン酸は今後の肥料資源として有望である。その理由としては、製鋼スラグには数%のリン酸しか含まれていないが、年間生産量が約 1000 万トンと多い⁸⁾ため、輸入リン鉱石に匹敵する量のリン酸が含まれている。また、下水汚泥で農業利用上問題となるカドミウム、水銀、亜鉛などの有害元素を含んでいない。さらに、年間生産量に対する農業利用率は 1%未満で、農業分野では未利用資源である。本研究初年度の試験では、製鋼スラグのうち、脱リンスラグをリン酸肥料、転炉スラグを土壤酸性改良資材として併用した結果、既存のリン酸肥料に匹敵するリン酸の肥効を示した。

鉄鋼業界では、約 50%の CaO が含まれ、かつ塩基度が 4 程度と高い製鋼スラグを石灰石の代替物として高炉に再投入し、石灰石使用量の低減やスラグのリサイクルを図ることが検討されてきた。しかし、製鋼スラグの高炉循環にはリン酸が厄介者となる。そこで、製鋼スラグをリン酸の少ないリン低減スラグとリン酸を濃縮したリン濃縮スラグに分離する技術として、磁気分離法⁹⁾と固体還元+酸化精錬法¹⁰⁾が開発され、実用化可能な応用研究の段階に至っている。下水汚泥からのリン酸回収とは異なり、リン低減スラグの副産物として得られるリン濃縮スラグは、今後の有望なリサイクルリン酸資源となる。

リン酸は植物生育のための必須多量要素で、農業には不可欠かつ重要な肥料資源であるが、農地から水域環境に放出されると富栄養化をもたらす環境負荷物質に一変する。また一方では、リン鉱石の枯渇が懸念されている。今後、わが国の環境保全と資源保護の観点から、リン酸の日本国内への持ち込み削減と国内産バイオマス資源や未利用資源中からのリン酸回収が強く求められる。

本研究により、リン酸が多量に蓄積した農耕地では、長年にわたり無リン酸あるいはリン酸大幅削減栽培が可能であること、完熟牛ふん堆肥や下水汚泥焼却灰から回収したリン酸資材が化学肥料に匹敵する肥効を示すことが明らかとなった。また、製鋼スラグのうち、脱リンスラグをリン酸肥料、転炉スラグを土壤酸性改良資材として併用した結果、既存のリン酸肥料に匹敵する肥効を示した。すなわち、農耕地中に蓄積したリン酸あるいは国内産未利用資源を有効活用することにより、リン酸肥料の削減効果あるいは代替資源効果が大きいと期待できる。ただし、そのためには、農家のリン酸施肥意識改革や土壤診断分析に基づいた施肥設計実践のための啓発が不可欠である。

4.2 スラグからのリンの回収に対する基礎研究 -回分式およびカラム通水式操作によるスラグからのリンの回収技術の開発-

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 杉山 茂

4.2.1 緒言

リンは動植物の成長や生命維持においての必須の栄養元素で、食糧生産には不可欠な肥料の3大要素(リン、窒素、カリウム)の1つであり、肥料製造には欠かせない元素である。一方で、化成品や半導体材料などの原料として工業的にも利用されている。これらのリン資源は、ほぼリン鉱石から供給されており、日本はリン鉱石の全量を諸外国からの輸入に頼っている。主な輸入先である中国では2008年5月から事実上の輸出制限に相当する100%の輸出関税がかかり、リン鉱石の価格が高騰している。また、リン鉱石は近い将来枯渇することが懸念されている。リン鉱石の埋蔵量は2007年のデータで約150億tであるが、生産量が約1.56億tとなっており、単純計算すると100年で枯渇する¹¹⁾。このようにリン鉱石の価格高騰や枯渇といった背景のもと、日本だけでなく世界的にも新規リン資源開発と有効利用は急務となっている。新規リン資源として本研究では産業廃棄物であるスラグに着目した。スラグにはリンが含まれるため、一部のスラグは含リン肥料として用いられている。しかし、大部分のスラグ中のリンは未利用である。さらに、スラグ中のリン量は日本がリン資源として輸入するリン鉱石の80%程度に相当しており、リン鉱石に替わる資源として期待できる¹²⁾。本研究室では、2種類のスラグに着目した。1つ目は、化学産業から排出されたスラグ(化学スラグ)で、2つ目は製鉄プロセスの脱リン処理を経て排出される脱リンスラグである。平成23年度報告書で示したように、化学スラグは有機物を多く含んでいるため、リンの溶出の前に焼成や磨砕による前処理が必要であった¹³⁾。今回、前処理が不要な脱リンスラグを新規リン資源として捉え、リン回収プロセスの開発に取り組んだ。回収プロセスとして、湿式処理を用いた溶解法によるリンの溶出とpH調整を用いた沈殿法によるリンの回収を検討した。湿式処理では酸溶媒を用いて脱リンスラグを溶解し、リンの溶出挙動について検討した。酸溶媒により脱リンスラグを溶解させた溶液(スラグ溶液)にはリン以外に鉄、カルシウム、ケイ素などの多種のイオンも溶出された。多種のイオンの中で、鉄はリン回収の際に障害となるため、スラグ溶液から鉄を除去することは必須である。今回、鉄の除去に対し、カルシウムヒドロキシアパタイト(CaHAp: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)を用いた。CaHApは天然ではリン鉱石の主成分(フッ素、水酸固溶アパタイト)として産出され、生体内の歯や骨の主成分である。また、日常生活で使われる人工歯や人工骨などに利用される一方で、金属元素の回収にも利用される。このCaHApを用いた金属の除去は、本研究室でも検討されてきた¹⁴⁾。CaHApによる金属の回収は、溶解沈殿機構で進行されていると考えられている。この方法では、CaHApが溶液中に溶解することで生成するリン酸イオンと水溶性金属カチオンが反応して、CaHAp表面に沈殿を形成する。今回、CaHApを用いてスラグ溶液中から、多量に存在する水溶性鉄の除去を検討した。また、pH調整によ

るリンの回収では、CaHAp によって鉄を除去した溶液から pH 調整によってリン化合物を形成し、沈殿物中へのリンの濃縮を検討した。さらに、湿式処理による溶解と CaHAp による鉄の除去を回分式操作およびカラム通水操作で検討した。

4.2.2 実験操作

4.2.2.1 カルシウムヒドロキシアパタイト (CaHAp)の調製方法

水溶性鉄の除去剤として用いた CaHAp は、以下のように調製した。(NH₄)₂HPO₄・9H₂O (13.2 g, 100 mmol)および Ca(NO₃)₂・4H₂O (39.5 g, 167. mmol)に、それぞれ 28 % アンモニア水を加え、pH を 10.2 および 11.2 に調整した 2 種類の原料溶液を混合し、沈殿物を得た。沈殿物を 363 K で攪拌し、濾過後、蒸留水を用いて約 pH 6 まで洗浄し、2 日間乾燥後、773 K, 3 h 焼成して CaHAp を得た。

4.2.2.2 回分式操作による実験方法

本研究では、10~40 mesh のサイズに粒径を統一した灰褐色粒体の脱リンスラグを用いた。回分式操作によるリン溶出実験の酸溶媒として、各濃度 (1.0, 0.1, 0.01 mol/L)の硝酸を用いた。この硝酸溶液を共栓付き三角フラスコに 100 mL 入れ、恒温攪拌槽において恒温化 (293 K, 10 min)した。その後、脱リンスラグ (10~40 mesh) 1.00 g を投入した。恒温攪拌器 (298 K, 130 rpm, ストローク長さ 2.0 cm)で所定時間 (0.5 h, 2.0 h, 4.0 h, 6.0 h)攪拌し、溶液は濾過後、再度フィルター濾過を行い ICP-AES により定量分析をした。なお、濾過には保留粒子径 4 μm の濾紙(No.7)を、またフィルター濾過には同 0.45 μm のメンブレンフィルタを用いた。

脱リンスラグを硝酸溶媒により溶解させた溶液からの水溶性鉄の除去実験は以下のように行った。1 mol/L 硝酸 100 mL に脱リンスラグ (10~40 mesh)1.00 g を加え、4.0 h の攪拌し、濾過を行い、濾液 (スラグ溶液)を得た。このスラグ溶液の初期 pH を 28 %アンモニア水を用いて、各 pH (1.2, 1.5, 1.8, 2.2, 2.4)に調整した。pH 調整した濾液を、共栓付き三角フラスコ 100 mL に入れ、恒温攪拌槽において恒温化 (293 K, 10 min)した。その後、CaHAp (1.00 g, 20 mesh 以下)を加え、恒温攪拌槽 (293 K, 120 rpm) で 4.0 h 攪拌した。溶液は濾過後、再度フィルター濾過を行い ICP-AES によって定量した。

CaHAp によって鉄を除去した溶液からリンを再利用が可能な形 (リン酸カルシウムなど)で回収することを検討した。28 %アンモニア水を用いて、CaHAp によって鉄を除去した溶液を pH 調整(pH 7.0)し、沈殿物を形成した。濾過後、回収した沈殿物を 1 晩乾燥させて濃硝酸に溶解後、フィルター濾過を行い ICP-AES によって定量した。

4.2.2.3 カラム通水操作による実験方法

カラム通水装置として、ビュレットとチューブポンプを用いた。ビュレット(10 mL 用、内径 7 mm)にガラスウールを充填してから、サンプル (脱リンスラグおよび CaHAp)を充填する。チューブポンプにより溶媒を流量 1 mL/min で 100 min 通水し、ビュレットから滴下する溶液をスクリー管で回収する。この時、20 min 毎にスクリー管を交換した。溶液

はフィルター濾過を行い ICP-AES によって定量分析した。

カラム通水操作によるリン溶出実験の酸溶媒として、各濃度 (1.0, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01 mol/L) の硝酸を用いた。脱リンスラグ 1.00 g をビュレットに充填し、チューブポンプにより硝酸溶液を通水し、上記の処方に従いリン溶出量を測定した。

カラム通水式操作による鉄の除去実験として、ビュレットに CaHAp (20 mesh 以下, 10~20 mesh) 0.200 g および 0.400 g を充填した。脱リンスラグを 0.1 mol/L 硝酸により 100 min 溶解させた溶液 (スラグ溶液) を、チューブポンプにより流量 1 mL/min で 100 min 間流通した。20 min 毎に回収した溶液はフィルター濾過を行い ICP-AES によって鉄の除去量を測定した。

4.2.3 結果と考察

4.2.3.1 回分式操作による実験結果

各濃度 (1.0, 0.1, 0.01 mol/L) の硝酸による脱リンスラグからのリンの溶出挙動について回分式操作により検討した。処理時間に対して、リン溶出量をプロットした (図-5)。0.01 mol/L 硝酸ではリンの溶出は確認されず、0.1, 1.0 mol/L 硝酸では溶出が確認でき、硝酸の濃度が高いほど、脱リンスラグからのリンの溶出量が多かった。処理時間 4 h から 6 h にかけてリンの溶出量が減少したが、脱リンスラグから溶出したリンが他のイオンと反応し、沈殿物を形成したためと考えられる。1 mol/L 硝酸の 4 h の結果より、脱リンスラグに含まれるリンの約 90 % を溶出したことを確認した。

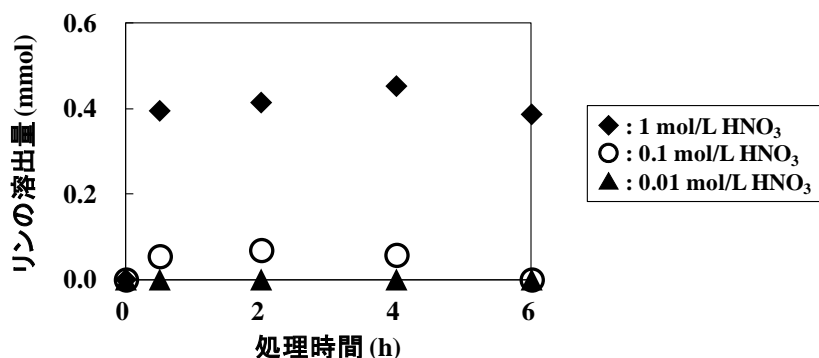


図-5 回分式操作による各濃度の硝酸を用いた脱リンスラグからのリン溶出挙動

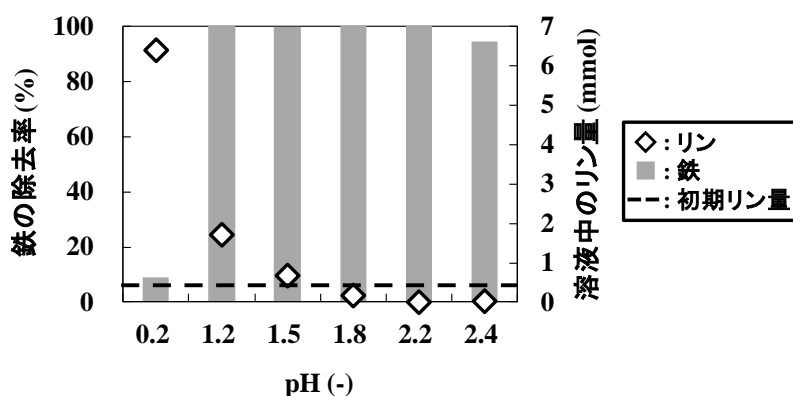


図-6 回分式操作によるスラグ溶液からの CaHAp を用いた鉄の除去結果

CaHAp による水溶性金属の除去量は、溶液の pH によって変化する。今回、脱リンスラ

グを 1 mol/L 硝酸により 4 h 溶解した溶液 (スラグ溶液)を、pH 調整なし(pH 0.2)と各 pH (1.2, 1.5, 1.8, 2.2, 2.4)に pH 調整した溶液を用いて、CaHAp による水溶性鉄の除去を回分式操作により検討した (図-6)。pH に対して、鉄の除去率と溶液中のリン量をプロットした。破線は 1 mol/L 硝酸により 4 h 溶解した溶液の CaHAp を投入する前の初期リン量の平均値を示す。鉄の除去率は、pH 2.4 では約 90 %、pH1.2, 1.5, 1.8, 2.2 では約 100 %であった。一方、pH 0.2 では約 10 %の鉄しか除去ができなかった。これは、強酸性の pH 0.2 では、沈殿物を形成するよりも CaHAp の溶解が早いため、ほぼ全ての CaHAp が溶解し、鉄の除去量が少なかったと考えられる。溶液中のリン量は、pH 0.2, 1.2, 1.5 では増加しており、pH 1.8, 2.2, 2.4 では減少している。リン量の増加については、CaHAp の溶解量が多いためリンの溶出も多くなり、一方、リン量の減少は CaHAp 投入前から溶液中に存在していたリンが、沈殿を形成したため溶液中から減少したため考えられる。これらの結果より、スラグ溶液からの CaHAp による鉄の除去には、鉄の除去率が約 100 %でリン量が CaHAp 投入前の初期リン量に近い pH 1.5 が最適であると考えられる。

CaHAp により鉄を除去した溶液から pH 調整によってリンを回収することを検討した。今回、脱リンスラグを 1 mol/L 硝酸により 4 h 溶解して得られた溶液を pH 1.5 とし、CaHAp により鉄を除去した溶液の pH を調整 (pH 7.0)して沈殿物を形成させた。脱リンスラグを 1 mol/L 硝酸により 4 h 溶解した溶液 (スラグ溶液中)と pH 7.0 で形成した沈殿物 (沈殿物中)の結果を示した (表-5)。この結果よりスラグ溶液中に 3.5 mol%存在していたリンを沈殿物中において 42 mol%までに濃縮できた。沈殿物中で、最も多かったのがリンであり、次に多く存在しているのがカルシウムとマンガンであった。そのため、沈殿物がリン酸カルシウムおよびリン酸マンガンであると考え、XRD に構造決定した。pH 7.0 の沈殿物の焼成前後の XRD パターンを示した (図-7)。この結果から、焼成前後の沈殿物は共にアモルファスであって、沈殿物を特定することはできなかった。

表-5 CaHAp を用いて鉄の除去した溶液の pH 調整によるリンの濃縮結果

	スラグ溶液中	沈殿物中
P (mol%)	3.5	42
Al (mol%)	2.3	1.0
Si (mol%)	19	0.1
Ca (mol%)	49	35
Mn (mol%)	5.7	21
Fe (mol%)	18	0.2
Mg (mol%)	2.5	0.1
K (mol%)	0.3	0.7

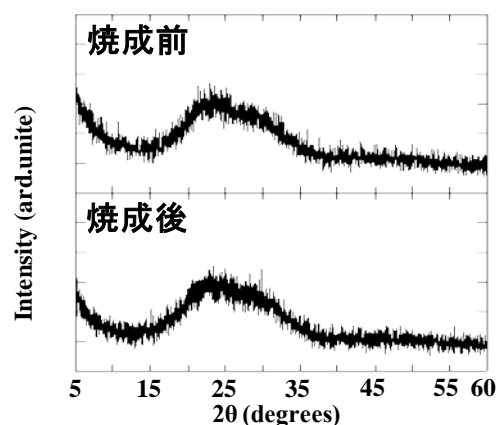


図-7 pH 調整 (pH 7.0) より得た沈殿物の焼成前後の XRD

4.2.3.2 カラム通水操作による実験結果

各濃度 (1.0, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01 mol/L)の硝酸を用いた脱リンスラグからのリンの溶出挙動をカラム通水操作を用いて検討した。実行数 (RUN)に対して、リン溶出量をプロットした (図-4)。RUNは20 min毎のスクリー管の交換回数である(RUN 1 : 0~20 min, RUN 2 : 20~40 min, RUN 3 : 40~60 min,

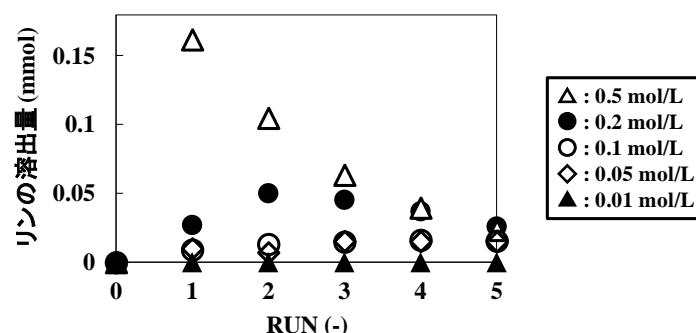


図-8 カラム通水操作による各濃度の硝酸による脱リンスラグからのリン溶出挙動

RUN 4 : 60~80 min, RUN 5 : 80~100 min のリン溶出量を示している)。1.0 mol/L 硝酸ではビュレットから溶液が滴下せず、リン溶出量を測定できなかつた。1.0 mol/L 硝酸では酸性が強くと、脱リンスラグの溶解量が多いため、細くなった脱リンスラグがガラスウールに詰まることが原因であった。0.5 mol/L 硝酸の時は RUN 1 でリンが多く溶出され、それ以降は溶出量が減少した。0.2 mol/L 硝酸では RUN 2 まで溶出量が増加したが、それ以降は溶出量が減少した。0.1, 0.05 mol/L 硝酸では、RUN 1~5 の間ほぼ一定量で溶出されていた。0.01 mol/L 硝酸ではリンの溶出を確認することができなかつた。この結果より、硝酸濃度が高いと短時間で溶出可能である一方、硝酸濃度が低いと効率が激減することが分かった。

脱リンスラグを 0.1 mol/L 硝酸により 100 min 溶解した溶液 (スラグ溶液)を用いて CaHAp による水溶性鉄の除去をカラム通水操作により検討した (図-9)。条件の違う (重量およびサイズ) CaHAp に対して、鉄の除去量をプロットした。

どの条件においてもスラグ溶液からの鉄の除去は完全にできず、30 %以下と低い結果であった。これはスラグ溶液と CaHAp との接触時間が短いためか、あるいはスラグ溶液の初期 pH (pH 1.8)が最適ではないためと

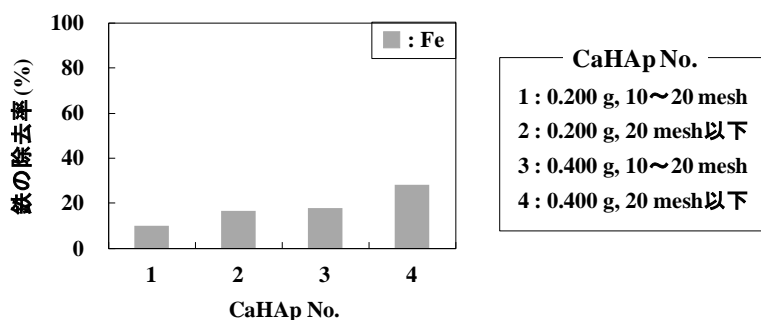


図-9 カラム通水操作によるスラグ溶液からの CaHAp を用いた鉄の除去結果

思われる。今回、CaHAp による水溶性金属の除去が pH に依存していることが確認されているため、初期 pH を変更し鉄の除去率の向上を検討した。スラグ溶液の pH を 28 %アン

モニア水を用いて pH 2.5 まで調整し、カラム通水による CaHAp を用いた鉄の除去実験を行ったが、早い段階でビュレットから溶液が滴下できなくなかった。スラグ溶液の pH を上げたことで、沈殿形成が促進され、生成した沈殿物が溶液の流れを止めたことが原因である。カラム通水では鉄の除去ができなかったため、同条件で回分式による鉄の除去を検討した (図-10)。pH に対して、鉄の除去率をプロットした。この結果、回分式でも鉄の除去率が約 20 % と低くなった。また、pH による鉄の除去率の増加は確認できたが、目標であった 100 % にはほど遠い結果であった。鉄を約 100 % 除去ができた回分式操作とは、溶出させる硝酸濃度が違った (1.0 mol/L と 0.1 mol/L) ことも含め、溶出させる硝酸濃度、または溶出する成分の違いが、鉄の除去性能に大きな影響を与えていると思われる。

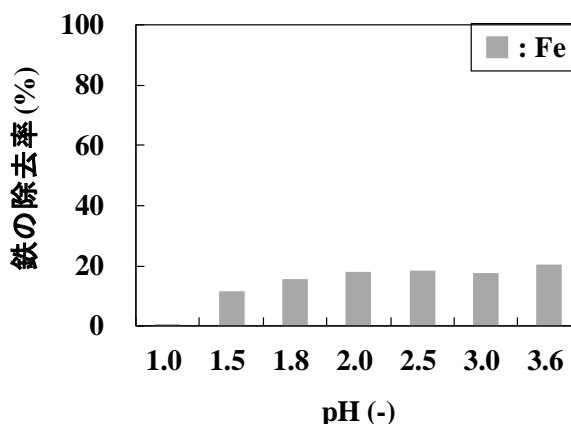


図-10 回分式操作によるスラグ溶液からの CaHAp を用いた鉄の除去結果

4.2.3.3 回分式操作とカラム通水操作の比較

回分式およびカラム通水で脱リンスラグを各濃度(0.5, 0.2, 0.1, 0.05 mol/L)の硝酸により 100 min 処理した溶出量の結果を比較した (表-6)。

表-6 回分式操作およびカラム通水操作の溶出量の比較結果

硝酸濃度 (mol/L)	0.05		0.1		0.2		0.5	
	回分式	流通式	回分式	流通式	回分式	流通式	回分式	流通式
P (mmol)	0.0335	0.0645	0.0659	0.0689	0.284	0.185	0.460	0.393
Al (mmol)	0.0794	0.0883	0.157	0.111	0.257	0.204	0.301	0.291
Si (mmol)	0.458	0.185	0.788	0.653	1.61	0.818	1.56	1.38
Ca (mmol)	2.00	1.89	3.22	2.05	5.28	4.09	6.39	5.63
Mn (mmol)	0.167	0.149	0.235	0.164	0.562	0.392	0.723	0.657
Fe (mmol)	0.160	0.142	0.316	0.302	1.12	0.556	1.89	1.63
Mg (mmol)	0	0	0	0	0.224	0.129	0.245	0.212
K (mmol)	0.0434	0.0348	0.0671	0.0637	0.0586	0.0689	0.0464	0.0701

0.5, 0.2 mol/L 硝酸の場合、カリウムを除く全ての元素の溶出量がカラム通水に比べて回分式の方が多かった。0.1, 0.05 mol/L 硝酸では、リンの溶出量が回分式に比べてカラム通水の方が多く、リン以外の元素はカラム通水式の方が少なかった。この結果より、カラム通水では低濃度の硝酸を用いることで、リン以外の溶出量を抑えることができ、回分式に比べリンを濃縮して溶出することが可能である。この様に、回分式およびカラム通水で違いが

生じたのは、カラム通水では回分式に比べ溶媒とスラグの接触時間が短いため、カラム通水ではスラグ表面から徐々に溶出がされているためと考えた。

4.2.4 結論

本研究の回分式操作による脱リンスラグからのリンの溶出を検討した結果、硝酸濃度が 1.0 mol/L で 4 h 処理するとスラグの約 90 % 程度を溶出できることを確認した。それゆえ、脱リンスラグから十分にリンを溶出することができたので、リン鉱石に替わる代替資源として、脱リンスラグが期待できる。しかし、脱リンスラグからはリンだけではなく多種の元素も溶出されており、特に鉄はリン回収の障害となる存在である。そこで、硝酸濃度が 1.0 mol/L で 4 h 処理した溶液 (スラグ溶液) からの CaHAp を用いた水溶性鉄の除去を検討した。CaHAp による水溶性鉄の除去は pH に依存しているため、スラグ溶液の初期 pH の最適化を検討した。その結果、鉄の除去率が約 100 % であり、CaHAp からのリンの溶出を抑えていた pH 1.5 が最適であった。さらに、pH 1.5 のスラグ溶液から鉄の除去を行った溶液から pH 調整により沈殿物を形成した結果、スラグ溶液中に 3.5 mol% であったリンが沈殿物中では 42 mol% まで濃縮することができた。この沈殿物の大部分はリン酸カルシウムとリン酸マンガンから形成されており、沈殿物をリン鉱石の主成分であるリン酸カルシウムの純度を高めることが今後の課題である。

カラム通水操作による脱リンスラグからのリンの溶出を検討した結果、硝酸濃度が高いと短時間で溶出し、硝酸濃度が低いと一定量で溶出するなど、硝酸濃度を変えることでリンの溶出速度を調節することが可能であった。さらに、回分式に比べて硝酸濃度が低濃度であれば、リン以外の溶出量を抑えることができ、リンを濃縮して溶出することが可能であった。そのため、リンの溶出に関しては回分式よりもカラム通水の方が優れていた。硝酸濃度が 0.1 mol/L で 100 min 処理した溶液 (スラグ溶液) からの CaHAp を用いた鉄の除去率は、約 30 % しかできなかった。同条件で回分式による鉄の除去を行ったが、鉄の除去率は約 20 % で低かったため、カラム通水という操作による問題ではなかった。上記の鉄を約 100 % 除去ができた回分式操作とは、溶出させる硝酸濃度が違ったため、溶出させる硝酸濃度、または溶出する成分の違いが、鉄の除去性能に大きな影響を与えていると思われる。CaHAp による鉄の除去で、硝酸濃度の影響の確認や硝酸濃度が低いときの鉄の除去性能向上が今後の課題である。またカラム通水では、1.0 mol/L 硝酸によるリンの溶出や pH を上げた場合の CaHAp による鉄の除去が現状では検討できないため、これらの未解明部分も含めた、カラム通水装置の更なる検討が今後の課題でもある。

4.3 下水処理施設等におけるリンフロー解析プログラムの開発

大阪大学工学研究科生命先端工学専攻
大竹久夫

4.3.1 はじめに

4.3.1.1 背景

リンは、湖沼や内湾などの閉鎖性水域における富栄養化の原因物質であり、下水処理場等においてリンを除去する必要がある。一方、リンは枯渇が懸念される貴重資源でもある。わが国は、リン鉱石を産出せず必要なリンを全て輸入に依存している。したがって、下水処理施設等でリンを回収し再資源化することは、わが国においてリン資源を安定的に確保する上で重要である。リン資源のリサイクルは、技術的に実現性が高く大きな社会的貢献が期待できる事業分野であるが、未だ実現するには至っていない。その主な理由としては、リン回収のコストが高いことや回収リンの引き取り手が十分に確保できていないことなどが挙げられる。

下水処理施設等にリンの再資源化プロセスを導入することは、環境保全のみならずリン資源の安定的確保の面から非常に有意義であるが、新しいプロセスを導入するには新たな投資が必要となるなどリスクを伴う。リン回収再資源化プロセスの導入に伴うリスクを低減するためには、その処理施設に最適なプロセスを選定して、その導入コストや回収リンの販売による収益などを予測しておく必要がある。

4.3.1.2 研究目的

本研究では下水処理場等に新規のリン回収プロセスの導入を検討するにあたって、最適なプロセスの選定や導入コスト、回収リンの販売利益を予測するツールの開発を行った。そして開発したツールを実際の処理場から得られたデータに適用し、処理場内のリンフローの計算や新規プロセスを導入した際のリンフローのシミュレーションに適用可能であるかを検証することを研究目的とした。

平成 22 年度では、この目的を達するためのリンフロー解析プログラムを開発した。平成 23 年度は、リン回収プロセスとして MAP (Magnesium Ammonium Phosphate) 製造プロセスを持つ W 水処理センターにリンフロー解析プログラムを適用し、処理場全体におけるリンフローの計算を行った。平成 24 年度では、平成 23 年度と同様に MAP 製造プロセスを有する S 水処理センターのデータを元に処理場全体におけるリンフローの計算を行うとともに、MAP 製造プロセスを非晶質ケイ酸カルシウム水和物 (Amorphous Calcium Silicate Hydrates, A-CSHs) によるリン回収プロセスで代替した際のリンフローを計算し、その効果について検討を行った。

4.3.2 リンフロー解析プログラムの開発

4.3.2.1 計算プログラムの利点

Microsoft Excel 2007 上で動作する VisualBasic for Application を利用したプログラムを開発

した(平成 22 年度)。当プログラムは以下のような利点を有すると考えられる。

- ① 流入水と処理プロセスの特性を表わすパラメータ値を入力すれば、施設内におけるリンの物質収支が計算され、リンのマテリアルフローが図示される。
- ② パソコンの画面上で処理プロセスを変更すれば、変更後の施設内におけるリンの物質収支が計算され、リンのマテリアルフローが図示される。
- ③ 施設の外へ排出されるリン量だけでなく、施設内の各工程におけるリンの出入りが図示され、リンをどの工程で回収すればよいかの判断を助ける。
- ④ マテリアルフローの計算から、施設の建設コストやランニングコストを推定し、新規プロセスを導入する際のリスクを予測できる。

4.3.2.2 モデルの作成とシミュレーション

(1) リンフロー図の作成

ここで上記プログラムを用いたリンフローのシミュレーション方法の概要を述べる。まず対象とするフローをプログラム上に作成する。一般的な下水処理フローの一部を例にとれば、廃水と他の処理からの返流水が最初沈殿池へ流入し、最初沈殿池から次の処理と重力濃縮槽に出ていくフローはプログラム上では図-11のように表現することができる。このとき、流入や最初沈殿池、曝気槽、重力濃縮槽といった処理の単位を「ユニット」と表現する。フロー全体は各ユニットが流入や流出の矢印で繋がった形で表される。これを解析したいフロー全体について作成する。

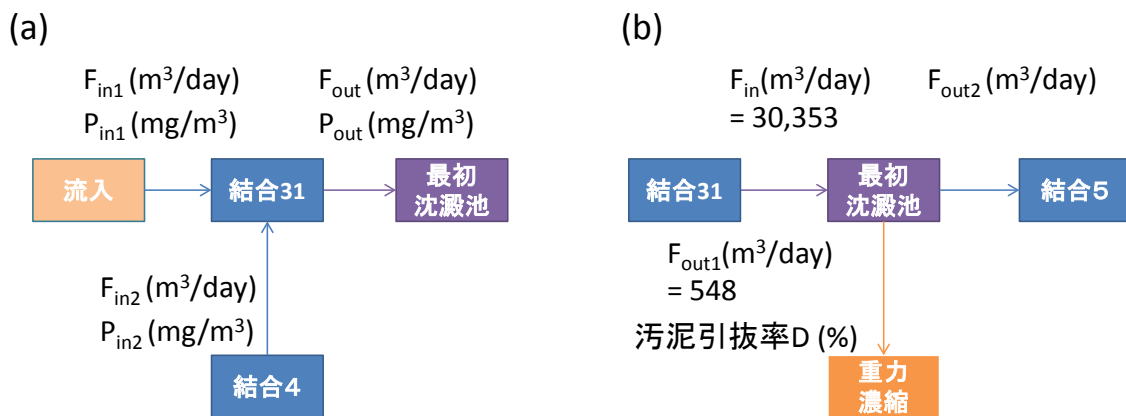


図-11 各ユニットにおける物質収支

(2) 計算式とパラメータの設定

リンフローを計算するためには、各ユニットにおけるリン量や水量の「計算式」や、次工程へ分岐する際の「計算パラメータ」の定義が必要となる。例えば図-1(a)に示される「結合31」のユニットにおいては、ユニットから流出する水量 F_{out} やリン量 P_{out} は、

$$\bullet F_{out} = F_{in1} + F_{in2}$$

$$\bullet P_{out} = (F_{in1} \times P_{in1} + F_{in2} \times P_{in2}) / (F_{in1} + F_{in2})$$

という計算式を定義することで計算することができる。

一方図-1 (b)に示される「最初沈澱池」のユニットにおいては、次工程が2つの工程に分岐しているため、両工程へのフローの分配率を表す「計算パラメータ」の定義が必要となる。最初沈澱池から重力濃縮槽への体積分配率を表す計算パラメータ、汚泥引抜率をD(%)として定義すると、「最初沈澱池」ユニットから「重力濃縮槽」へ流出する水量 F_{out1} 、「結合5」へ流出する水量 F_{out2} は、

$$\bullet F_{out1} = (F_{in} \times D) / 100$$

$$\bullet F_{out2} = F_{in} - F_{out1}$$

という計算パラメータを組込んだ計算式で算出することができる。平成21年度のW水処理センター運転実績では $F_{in} = 30,353$ 、 $F_{out} = 548$ という値が得られているため汚泥引抜率D(%)は $548 / 30,353 \times 100 = 1.805\%$ と算出できる。

(3) 未知パラメータの設定

上記のようにリンフロー計算には計算パラメータの設定が必須であるが、計算パラメータには水処理センター運転実績より取得または計算可能である「既知計算パラメータ」と、取得が不可能な「未知計算パラメータ」が存在する。未知計算パラメータについては任意の値に設定し計算を行った後、得られた結果が運転実績より入手できる情報を全て満足しているかを照合する。全てを満足していない場合、未知計算パラメータの修正を行い、再度計算を行う。このような試行錯誤を運転実績より得られる情報を満足するまで行う。

(4) リンフローの計算

このような計算式と計算パラメータの設定をフロー図中の全てのユニットについて行うことで、流入水の流量やリン量を入力するだけで、各工程における流量やリン量を算出することが可能となる。各ユニットの演算シート上に計算パラメータおよび、計算式をあらかじめ入力しておくことで、各ユニットにおける物質量が流入水データをもとに自動的に計算され表示される。

4.3.3 リンフロー解析プログラムの適用

4.3.3.1 適用対象

前述のようなリンフロー計算方法を用いて、平成23年度では、W下水処理場の運転実績のデータを元にプログラム上で再現を行った。平成24年度は、S下水処理場の運転データを元にプログラム上で再現し、新規のリン回収プロセスとして期待されているA-CSHsを用いた方法を導入した際のリンフローのシミュレーションを行い、現状の方法と比較した。各年度では対象とした処理場が別であるが、規模は違うもののフローはほぼ同じであるため、本報告書では平成24年度に行った内容について記述する。

4.3.3.2 計算モデルの作成

S 水処理センターのフローシートを図-2に示す。リンは嫌気好気法による生物脱リンにより除去され、余剰汚泥中に濃縮されて、嫌気性汚泥消化槽に送られる。余剰汚泥の嫌気性消化槽から出るスラリーは、ベルトプレス脱水機により脱水され、脱水ケーキと脱水ろ液に分けられる。リンは脱水ケーキと脱水ろ液のそれぞれに分配されるが、脱水ろ液中のリンについては、一部が MAP 製造施設に送られ、(式 1) の反応により MAP としてリンが回収されている。

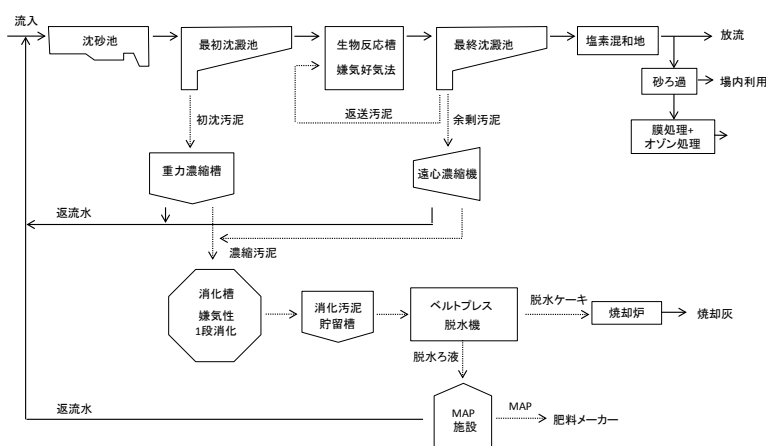


図-1 :

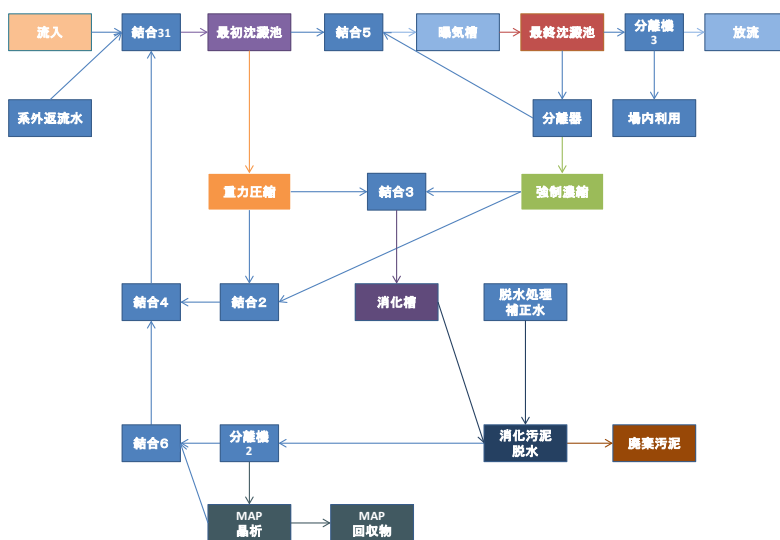


図-1 3 プログラム上で作成したフロー図

図-1 2のフローシートを元にリンフロー解析プログラム上に作成したフローを図-1 3に示す。プログラム上で作成したフローでは2つの流れが1つの処理工程に流入する場合（例えば、重力濃縮槽および遠心濃縮機から消化槽への流れ）、「結合ユニット」とよばれるユニットを用いて2つの流れを合算した後に、次の処理ユニットに流入するように図示される。なお、計算の単純化のために消化汚泥貯留槽など流入と流出が等しいと考えられる工程や、複数の処理工程を一まとめにしても、計算に大きな支障がでないと考えられる工程については省略を行った。

作成したフローの各ユニットについて計算式と計算パラメータをS水処理センター運転実績データより取得、または反復計算により算出した結果、以下のようなパラメータ（図-1 4）を設定することで、運転実績データと合致するリンフローを再現することができた。計算結果はリン解析プログラムによって自動的に図式化され、リンについて次のようなフロー図が作成できた（図-1 5）。このフロー図より現行プロセスではリン回収量は11.8 kg-TP/dayと流入量に対して1.8%と低い値であることがわかった。

ユニット名	パラメータ	採用値
最初沈殿池	引抜汚泥T-P率(DS%)	1.8
	引抜汚泥SS(mg/L)	5500
	汚泥引き抜き率(%)	1.805
曝気槽	DS増加量(kgDS/day)	936.544
最終沈殿池	引抜汚泥T-P率(DS%)	2
	引抜汚泥SS(mg/L)	3990
	汚泥引き抜き率(%)	52.53
重力圧縮	放流T-P(mg/L)	0.59
	濃縮汚泥体積率(%)	11
	濃縮汚泥液SS(mg/L)	34700
強制濃縮	濃縮汚泥液中DS中のT-P率(DS%)	2.1
	脱離液体積率(%)	89
	脱離液SS(mg/L)	176
分離器	脱離液中DS中のT-P率(DS%)	13
	分離比2o/total(%)	1.95
消化槽	汚泥減容化率(inDS%)	47
MAP晶析	処理水体積率(%)	99
	処理水SS(mg/L)	92
	リン回収率(%)	13
分離器2	1iから2oへ分配する割合(%)	36.6
分離器3	2oへ分ける水量	9273
脱水処理補正水	補正水量(m3/day)	113.7
消化汚泥脱水	汚泥側体積(in%)	9.5
	汚泥T-P率(DS%)	5
	脱水液側T-P濃度(mg/L)	360.5
	汚泥側DS回収率(%)	87.876

図-1 4 設定したパラメータ

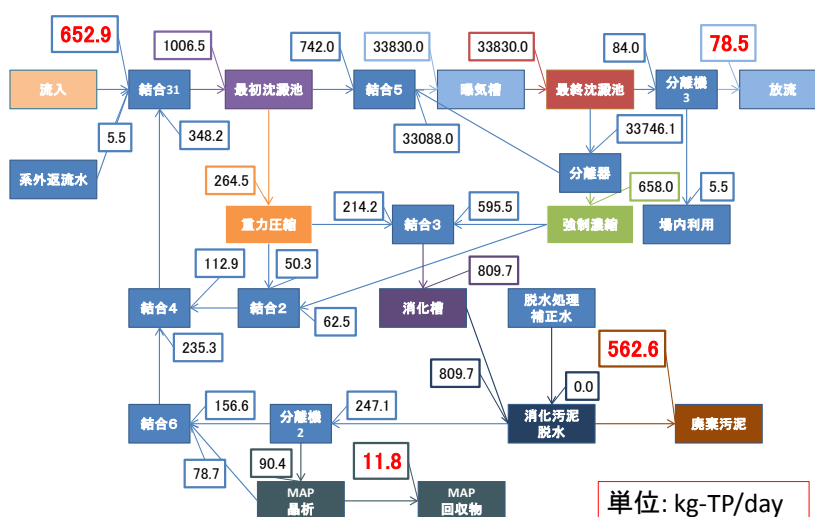


図-1 5 S水処理センターのリンフローの計算結果

4.3.3.3 非晶質ケイ酸カルシウム水和物 (A-CSHs) プロセス

A-CSHs を用いたリン回収プロセスはシンプルな設備で迅速なリン回収が可能であり実用化が期待されている。A-CSHs によるリン回収プロセスについて図-16 に示す。この回収プロセスは処理水に A-CSHs を投入、攪拌した後、静置して上清と沈殿物に分離し、さらに沈殿物をろ過することでリン回収物を得るプロセスである。現在 H 処理場にて実際の消化汚泥脱離液を用いた 1000 リッターのパイロットスケール試験までに至っており、そこで得られたデータを用いてリンフロー解析プログラムによるフロー計算のためのパラメータを決定した。

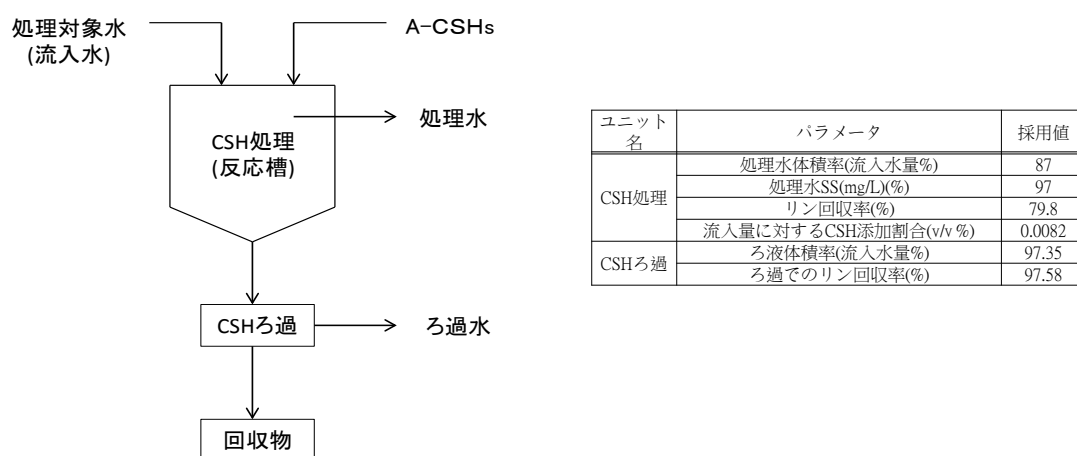


図-16 A-CSHs によるリン回収プロセスの模式図と決定パラメータ

4.3.3.4 シミュレーション

4-3-3-2 で作成した計算モデルを用いて A-CSHs プロセスを導入した場合について以下のシミュレーションを行った。

(1) MAP 製造設備を A-CSHs プロセスで代替した場合

図-15 において、MAP 製造プロセスを A-CSHs プロセスで代替した際のシミュレーション結果を簡略化して図-17 に示した。置き換えた個所以外の計算パラメータ等はそのまま、A-CSHs プロセスの計算パラメータは図-16 のデータを用いた。シミュレーションの結果、A-CSHs プロセスでは A-CSHs としての回収リンは 70.4 kg-TP/day となり、MAP 製造プロセスと比べて 58.6 kg-TP/day の回収リン量の向上が見られた。この回収リン量の向上に伴い、廃棄汚泥に移行するリン量が減少した。

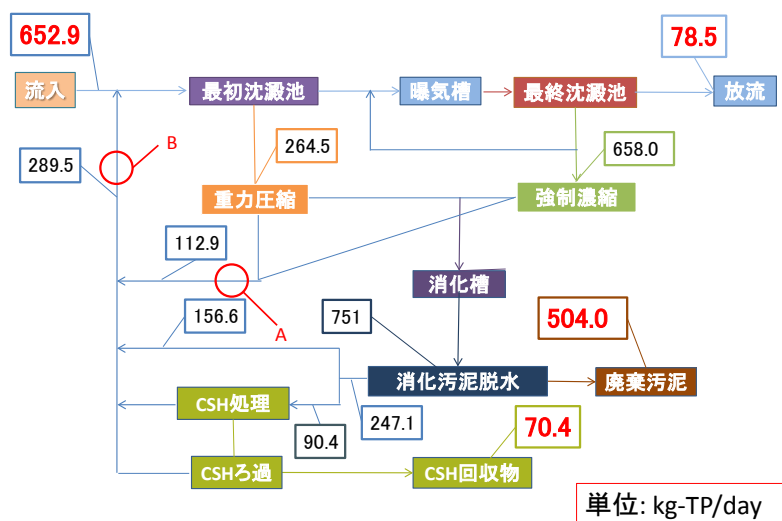


図-17 A-CSHs プロセスを導入した際のリンフロー計算結果 (簡略図)

(2) A-CSHs プロセスで消化汚泥脱離液を全量処理した場合

図-15のMAP製造プロセスではMAPの製造コストの問題からMAP設備の稼働率が低くなっている。一方でA-CSHsによるリン回収プロセスはシンプルかつ高効率なリン回収が可能であるため、製造コストの問題による稼働率低下の問題を回避できる可能性がある。(1)ではA-CSHsプロセスで処理する消化汚泥脱離液の割合をMAP製造プロセス時と同じ割合に設定して計算を行っていたが、ここでは消化汚泥脱離液の全量をA-CSHsプロセスで処理した際のリンフローについて計算を行った。その結果、A-CSHsプロセスによる回収リンは192.4 kg-P/dayまで上昇した。

(3) A-CSHs プロセスの導入位置を変化させた場合

MAP製造プロセスでは3-3-2の(式1)で示したようにアンモニア(窒素)が必要であり、汚泥の消化によって放出される窒素を反応に利用するため、消化汚泥脱離液がリン回収の対象となっている。一方でA-CSHsプロセスでは窒素は反応に必要でないため、別の位置に導入することも可能である。そこで、図-17に示すリンフローにおいて、リン量が多くかつ、固形分含有量が少ない液が流れるA、Bの位置についてA-CSHsプロセスを導入した際のリンフローのシミュレーションを行った。そして3-3-4(2)の結果との比較を行った(図-18)。B位置でリン回収を行った際のリン回収量は280.0 kg-TP/dayとなり3-3-4(2)のMAP製造位置におけるリン回収よりも高い回収量が得られた。A位置でリン回収を行った際のリン回収量は87.9 kg-TP/dayで3つの位置の中では最も低い値となった。

4.3.3.5 シミュレーション結果のまとめ

以上のように MAP 製造プロセスを A-CSHs プロセスに置き換えることでリン回収量が増加するという計算結果が得られた。また、リン回収量の増加に伴い廃棄汚泥に移行するリンが減少した。A-CSHs プロセスの導入位置を変化させ、全量処理した場合の計算結果では B 位置で最も回収量が多くなる結果が得られた。A-CSHs によるリン回収能力はリン濃度に依存することが分かっており、回収対象液のリン濃度と A-CSHs による回収量の関係から A-CSHs の使用量を算出できる。その結果、MAP 製造位置でリン回収を行った場合、A-CSHs の使用量が最も少なくなった。また、それぞれの導入部位についてリン回収物が副産リン酸肥料のリン含有量の規格 (P_2O_5 換算で可溶性リン 15%以上) を満たすかどうか計算を行ったところ、MAP 製造位置に導入した場合に最もリン含有率が高くなり、副産リン酸肥料のリン含有量基準を満たす結果となった (図-18)。リン回収量とリン回収物の満たすべき基準を合わせて考えると、今回検討した導入部位の中では MAP 製造位置に A-CSHs プロセスを導入することが最も適切であるという結論に至った。

	MAP製造位置 (消化汚泥脱離液)	A位置 (汚泥脱離液)	B位置 (総返流水)
リン流入量(kg-TP/day)	247.1	112.9	360.0
リン濃度(mg PO_4 -P/L)	360.0	22.1	62.1
リン回収量(kg-P/day)	192.4	87.9	280.0
A-CSHs使用量(kg-A-CSHs/day)	2,626	4,115	6,737
単位リン吸着量当たりの A-CSHs使用量(kg-A-CSHs/kg-P)	13.6	46.8	24.1
回収物リン含有(%- P_2O_5 換算)	15.7	4.8	9.1

※副産リン酸肥料の規格： P_2O_5 換算で可溶性リン15%以上

図-18 A-CSHs プロセスの導入効果の比較

4.3.4 総括

リンは富栄養化の原因物質としての廃水からの除去と貴重資源としての確保が求められる物質であり、回収・再利用に対するニーズと社会的意義は大きく、その推進が求められている。本研究では既知の下水処理プロセスおよび、リン回収プロセスの稼働データを用いて、プログラム上でリン回収のシミュレーションが可能であることを示した。このようなシミュレーションを行うには、リン回収に関わる各種処理装置の処理能力に関するデータが必須である。しかしながら、現行の廃水処理プロセスは水質浄化・水処理の観点で運転されるもので、リン回収に焦点を当てたデータの蓄積は施設によっては十分とは言えず、その程度にはばらつきもある。加えてこのようなデータは各地方自治体が個別に保有する

ものであり、国内の廃水処理施設における詳細なリンフローに関するデータの集約はなされていない。リンフローに関するデータの統一的収集・蓄積が可能となれば、本研究で用いた手法を適用することで、プログラム上で様々なリン回収プロセスの導入効果を見積もることが可能であると考えられる。更にはリン回収のための新規技術の実用化検討の一助ともなろう。また本研究では実施には至らなかったが、既存の廃水処理施設にリン回収プロセスを導入するにあたっては、その効果と並んでコストが大きな問題となるため、リンフローとリン回収に要するコストを紐づける情報も収集することが重要となるであろう。リン回収・再利用の推進に向け、国内におけるリン回収プロセスの処理能力やコストに関するデータを統一的に収集・蓄積するシステムの構築に期待したい。

4.4 超伝導磁気分離技術を用いた未利用リン資源の回収に関する検討

物質・材料研究機構 廣田 憲之

東北大学 平木 岳人

福岡工業大学 久保 裕也

4.4.1 はじめに

リンは動植物の生命活動、農業生産、工業生産に不可欠な物質であるが、リン鉱石は国内ではほとんど産出されず、ほぼ全量を輸入に依存しており、戦略的な確保が必要といえる。このため、現在は利用されていないリン資源を有効活用することで、循環モデルを構築することが必要と考えられる。食料、飼料、石炭、鉄鉱石等に含まれるリンは下水汚泥や製鋼スラグ中に濃化されることから、このような取り組みの一環として、これまでも、下水中汚泥や製鋼スラグ中のリンの回収による循環利用が検討されている。

本研究課題では、今後の戦略物質であるリンに関し、未利用リン資源からの回収技術の一つの有力候補と考えられる超伝導磁気分離について、その適用の可能性を検討し、また、そのために必要な条件の洗い出しを行なう。特に、製鋼スラグには比較的高濃度のリンが含有されることから、まずは製鋼スラグへの適用を想定してこの検討を進める。対象となる試料について調査し、必要に応じてそれらの物性を評価することで、超伝導磁気分離を適用するための磁場、空間分布設計、フィルタの素材や形状、必要な前処理、プロセス等をシミュレーションと実験により評価する。

4.4.2 超伝導磁気分離

超伝導磁気分離は、強い磁場の下に物質を導入した際に、物質に作用する磁気力を駆動力として利用する物質分離手法である。磁気分離現象は磁気力単独で記述できるわけではなく、流体中からの物質分離を考えると、流れの力や、重力とともに記述されることになる。一言に磁気分離といっても、このような方式の違いから、磁気アルキメデス分離、解放勾配型磁気分離(Open Gradient Magnetic Separation, OGMS)、高勾配磁気分離(High Gradient Magnetic Separation, HGMS)の3方式に分類される。

磁気力とは、空間的に不均一な磁場の中に置かれた物質に対し、その物質の磁性に応じて働く力である。反磁性物質には磁場の増加する方向から逃げる向きに、常磁性物質・強磁性物質の場合は逆に近づく方向に作用する力になる。特に反磁



図-19 普及型の伝導冷却式超伝導磁石の外観 本装置は最大印加磁場 12 T で室温の 100 mm φ のボア空間を有する

性・常磁性の物質に作用する磁気力の大きさは、物質の磁化率及び物質の置かれている場所の磁場強度と磁場勾配の積で決まる。物質の置かれている周囲が真空でない場合には、周囲媒体の寄与も考慮する必要がある。注目する物質の体積磁化率を χ_1 、密度を ρ_1 とし、周囲媒体のそれらをそれぞれ、 χ_2, ρ_2 とすると、ある一方向に磁場分布がある場合に注目物質に作用する単位体積あたりの磁気力 f は次式のようにあらわされる。

$$f = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\mu_0} B_z \frac{dB_z}{dz} \quad (\text{式 2})$$

ここで、 g は重力加速度、 μ_0 は真空透磁率、 B_z は注目物質の位置での磁束密度の z 方向成分、 dB_z/dz はその空間変化の割合(磁場勾配)である。図-19 は普及型の伝導冷却式超伝導磁石(最大印加磁場 12 T、室温ボア空間 100 mm ϕ) であり、図-20 はこの超伝導磁石の

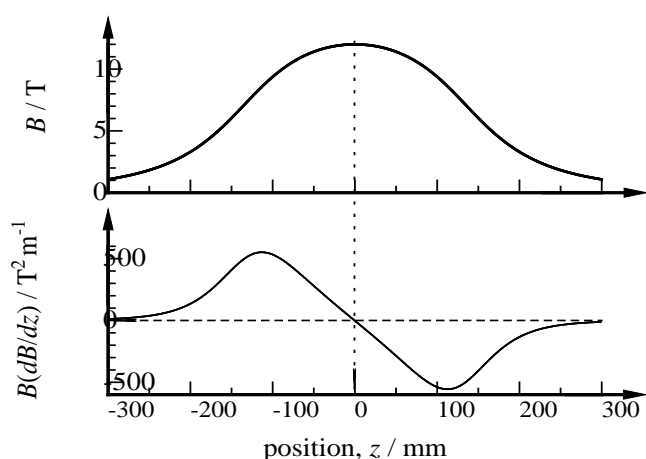


図-20 超伝導磁石の室温ボア軸上での磁場分布(a)と磁気力に相関する量である磁場と磁場勾配の積の分布

室温ボア空間の中心軸上での磁場強度と磁場と磁場勾配の積 $B_z dB_z/dz$ の空間分布を表している。このような普及型の超伝導磁石によって得られる $B_z dB_z/dz$ の最大値はおおむね 400~500 T^2/m 程度である。例えば、このような超伝導磁石で水に対してどのくらいの力が作用するかを考えてみると、水の体積磁化率は -9.031×10^{-6} であるから、周囲媒体を考慮しなければ $2.87 \times 10^3 \text{ N/m}^3$ となる。これは、重力に比べ 1/3 程度の大きさである。

比較的大きな力を物質に非接触で遠隔的に作用できると言える。磁性は全ての物質が有する性質であるから、大きさの大小はあっても、あらゆる物質に磁気力が作用する。そして、条件を整えると、磁気力の増強も可能となる。磁気力は非接触で物質に作用するので、各種プロセスの制御手法として有効ではないかとして、その利用が期待されている。

磁気アルキメデス分離は、この磁気力を利用して重力効果を制御することにより実現する分離手法である。垂直方向に磁気力を作用させてやれば、弱磁性物質の感じる重力を制御できる事になり、強磁場を用いて反磁性物質に強い磁気力を作用させることで、その磁気浮上が可能になる。先に述べたように、普及型の伝導冷却式超伝導磁石によって得られる磁気力は、水に作用する重力の 1/3 程度であるが、周囲媒体を適切に選択すれば、物質に作用する力を大きくすることができる。周囲媒体に働く磁気力に起因した浮力を利用することになるため、この手法を磁気アルキメデス法と呼ぶ。例えば、水の周囲媒体として、常磁性の酸素ガスを用いると、 20°C 、1 気圧における酸素の体積磁化率は 1.804×10^{-6} であ

るので、酸素圧力を 12 気圧程度にすれば水の浮上が実現する。

磁気浮上・磁気アルキメデス浮上の大きな特徴の一つは、物質の安定位置が 1 つに定まる事である。浮上物質が平衡位置から変位しても復元力が作用し、元の位置に戻る。磁気アルキメデス浮上において浮上に必要な $B_z dB_z/dz$ の値は、物質とその周囲の体積磁化率差と密度差の比に依存して決定される。磁場を印加する手段としての超伝導磁石や永久磁石を考えた時、その磁場強度 B や磁場と磁場勾配の積 $B_z dB_z/dz$ には空間的分布がある。したがって、浮上条件を満たす $B_z dB_z/dz$ が異なる物質は、異なる安定浮上位置を持つはずである。もし仮に、あるいくつかの物質が、ある条件下で同じ位置に浮上したとしても、雰囲気の状態を変えることで、分離浮上が可能になると予想される(図-21)。この性質は、物質分離を行なう上で、非常に有効なものであると考えられる。実

際に、磁気アルキメデス浮上技術を利用する事で、反磁性・常磁性物質の新しい分離方法が実現され、この技術を実用プロセスに利用しようとする試みがなされ始めている。図-

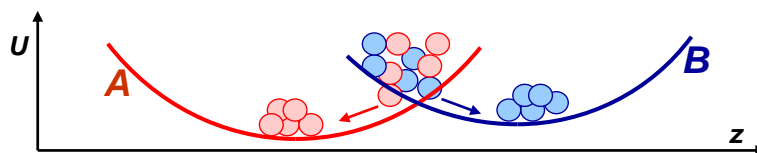


図-2 1 磁気アルキメデス分離の概念図

2 2 は磁気アルキメデス

分離のデモンストレーション例で、左は塩化カリウムと塩化ナトリウムの高圧酸素環境下での分離、右は塩化マンガン水溶液中での色ガラスの分離である。これらは、それぞれの磁化率及び密度の違いにより異なる安定浮上位置を有することから、強磁場環境下に導入されると、高速かつ高効率で分離する。磁気アルキメデス分離では、磁化率と密度が制御因子となるため、粒径の異なる場合でも、種類ごとの安定浮上位置に集まることから、種類ごとの分離がやりやすいという特徴を有するほか、周囲媒体の選択により、磁化率の違い、あるいは密度の違いのどちらを強調した分離を行なうかを選択できることから、物質分離の新しい手法として期待される。

OGMS は磁石の発生する磁場分布をそのまま使った磁気分離法である。原理的には永久磁石に砂鉄や鉄が引き付けられるのと同じと言える。作用する磁気力が小さいため、ミリオーダーの比較的大きな強磁性体の分離に向いている。原理は単純だが、磁石の適切な配置により磁場の空間分布を工夫することで効率的な分離が行えるようにさまざまな検討が行なわれてきている。

HGMS は、強い磁場の中に強磁性のフィルタを設置することで、フィルタ自身の磁化により周囲の空間磁場が変化することを利用して、フィルタのワイヤ近傍で急峻な磁場勾配を形成し、その近傍を通過する物質に作用する磁気力を飛躍的に増強する手法である。フィルタを用いるものの、通常のサイズの違いによる分離に用いるフィルタと異なり、メッシュサイズが粒子サイズよりもはるかに大きくてもよい(図-2 3)。

フィルタ中を通過する粒子は、その磁性により自らフィルタワイヤに近づいてゆくの、圧損が小さく、大量で高速の分離が可能となる。ワイヤ近傍では、磁場の印加方向に依存して正の磁場勾配も負の磁場勾配も形成されるため、条件をうまく設定することで強磁性・常磁性の物質ばかりでなく、反磁性の物質を集めることも可能である。フィルタの素材やワイヤ径の選択によって非常に強い磁気力を作用させることも可能で、原理的に



図-2 2 磁気アルキメデス分離の実例

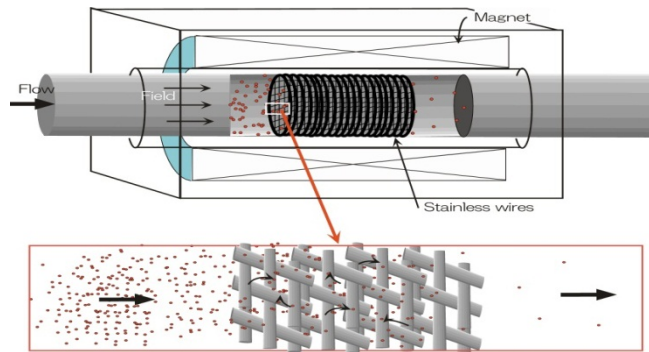


図-2 3 高勾配磁気分離の原理概念図

はサブミクロンオーダーの小さな粒子まで捕集することができる。また、磁場を取り去れば、フィルタワイヤに付着した粒子は外れるので、フィルタを容易に再生ことができ、廃棄物が出ない環境に優しい物質分離手法であると言える。このようなことから、HGMSは現在、最も応用が検討されている磁気分離手法である。

4.4.3. 超伝導磁気分離のシミュレーション

4.4.3.1 超伝導磁気分離のシミュレーションモデルの概要

拡散の効果をとり入れた粒子の濃度分布を、流体解析手法によって求める高勾配磁気分離のシミュレーションモデルについて述べる。高勾配磁気分離現象を調べるモデルとしては粒子軌跡モデルが良く知られている。粒子軌跡モデルは磁気力と、流れの力を受ける粒子の運動方程式を解き、その軌跡を追跡して、粒子捕獲状況を調べる方法である。しかし、この方法では、微粒子拡散の影響を取り入れられないばかりでなく、粒子の捕獲率を求めるには、異なる初期条件で多くの粒子の軌跡を求める必要がある。

運動方程式にランダムな力を導入した Langevin 方程式を解けば、粒子軌跡モデルでも拡散の効果をとり入れる事は可能であるが、実際に計算する事は難しい。しかし、拡散のような熱的なランダムな力が働く場合は、Langevin 方程式と拡散方程式は同等なので、拡散方程式を解けば微粒子の濃度分布、つまり集団としての粒子の運動を拡散の効果を含めて得ることができる。対流を含んだ拡散方程式は以下の様に書かれる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\phi = -\bar{\nabla}\bar{J}, \text{ 但し } \bar{J} = \phi\bar{u} - D\bar{\nabla}\phi \quad (\text{式 3})$$

ϕ は濃度である。3 式の流れの第 1 項は対流、第 2 項は拡散を表す。 \bar{u} は粒子の速度、 D は拡散係数である。流体の流速分布を知るためには、Navier - Stokes 方程式 (式 4) を解く必要がある。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \bar{\nabla}(\rho\bar{u}\phi) = \bar{\nabla} \cdot (\nu\bar{\nabla}\phi) - \bar{\nabla}P \quad (\text{式 4})$$

\bar{u} は流体の速度、 ρ は流体の密度、 ν は動粘性係数、 P は圧力、 ϕ は流体の速度成分である。磁場分布は静磁場として磁場ポテンシャル ϕ の Poisson 方程式 (式 5) を解く。 S は磁化を含むソース項である。

$$\Delta\phi = -S \quad (\text{式 5})$$

磁場は磁場ポテンシャルを微分することで求められる。

市販の流体解析ソフトである COMPACT (Innovative Research Inc.) を使って (式 3) ~ (式 5) を解く。COMPACT は一般輸送方程式 (式 6) を解くプログラムで、拡張性が大きくこれらの方程式を数値的に解く事ができる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \bar{\nabla}(\rho\bar{u}\phi) = \bar{\nabla} \cdot (\Gamma\bar{\nabla}\phi) + S \quad (\text{式 6})$$

一般的に ρ は密度、 \bar{u} は速度、 Γ は拡散係数、 S はソース項である。 ϕ は粒子の重量分率等のスカラー変数である。(式 6) のソース項に圧力の式を入れ ϕ を流体の速度成分、 Γ を動粘性係数とすると Navier-Stokes 方程式 (式 4) となる。左辺を 0、ソース項に磁化分布を入れ $\Gamma=1$ とすれば、 ϕ を磁場ポテンシャルとする Poisson 方程式 (式 5) になる。また、 \bar{u} を粒子の速度、 ϕ を粒子の濃度 (重量分率等) とすると拡散方程式 (式 3) になる。磁気力による微粒子の速度は、流体中の球が受ける力を表す (式 7) 式の Stokes の式

$$\bar{F} = 6\pi\eta b\bar{v}_{drift} \quad (\text{式 7})$$

によって与えている。 b は粒子の半径、 η は粘性係数である。又、流れの中での粒子の速 $\bar{v}_{particle}$ 度は、(式 4) より得られる流体の速 \bar{v}_{fluid} 度との和として与えられる。

$$\bar{v}_{particle} = \bar{v}_{drift} + \bar{v}_{fluid} \quad (\text{式 8})$$

ここで $\bar{v}_{particle}$ のは粒子の濃度分布を計算する場合の、即ち (式 3) の \bar{u} に相当する。

4.4.3.2 シミュレーションの例

流れに垂直に円柱状の強磁性フィラメントが横一列で並んでいる場合の計算例を紹介する。以下では、フィラメントは X-Y 平面に垂直で、Z-軸に平行に置かれているとする。図-24、-25 は X-Y 平面で切った断面図に相当し、中央の実線で囲まれた円はフィラメントの断面を表す。また、 $y=0$ と $y=0.0025$ の境界で、周期境界条件を取る事によって、計算モデルは Y-軸方向に繰り返しの構造をもつ。他の計算例でも同じ周期境界条件を使っている。

図-2 4はフィラメント周辺の磁場分布を示す。矢印は磁場ベクトル、実線は磁場ポテンシャルを表す。外部印加磁場は X 軸に平行に 5 T 印加し、フィラメントは直径 500 μm 、磁化 1.6 T で飽和している。この図ではフィラメントの磁化による磁場のみを示している。図 2 5は微粒子が懸濁した流体（この場合は水）の流速分布の計算結果である。境界条件として $x=0$ で流速は 0.1 m/s とした。図から分かるように、フィラメントの下流側（図の右側）に二つの対称な渦が見られ、全体の流れとは逆向きにフィラメントに向かった流れを作っている。図-2 6に粒子の濃度分布を示す。粒子の磁化率は 2×10^{-3} 直径は 1 μm としている。縦軸が濃度（重量分率）で、境界条件として $x=0$ で 0.001 としている。図から分かるように粒子がフィラメントに捕獲され、粒子濃度の低い領域が下流に長く伸びていることが分かる。黒い実線は濃度の等高線を示す。この領域は粒子の拡散と上で述べた渦の力によって、周囲の粒子を巻き込んで、下流に行くに従い細くなっている。

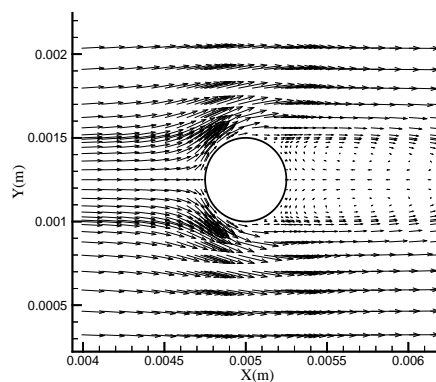
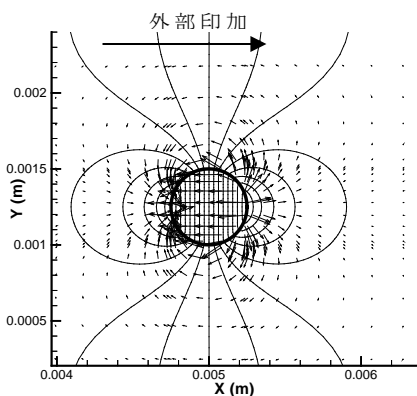


図-2 4 フィラメント周囲の磁場分布 等高線は磁場ポテンシャル、矢印は磁場を示す。

図-2 5 流体のフィラメント近傍での流速分布

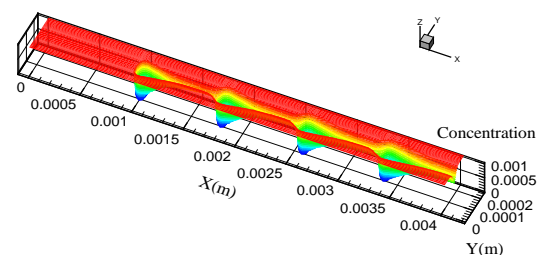
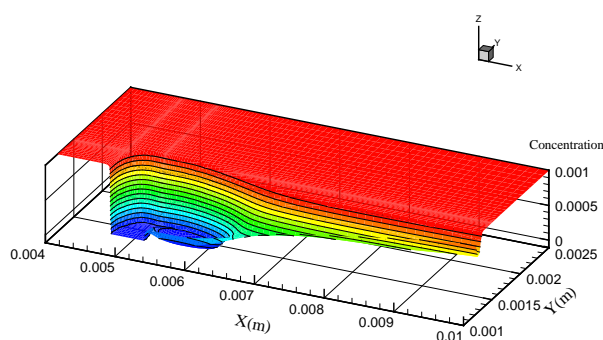


図-2 6 粒子の濃度分布

図-2 7 正方格子状に並んだフィラメントの場合

フィラメントの中心は (0.005, 0.00125) つまり、徐々に濃度の低い領域が狭くなっている。複数のフィラメントが並んだ場合には、フィラメント相互の影響（隣接磁性線効果）を見ることができる。次に、フィラメントの

基本配置に関して考察した。図-27はフィラメントを正方格子、すなわち、流体の流れの方向に直線状に並べた際の流体中の粒子濃度分布の計算結果を示す。

外部印加磁場は5Tで、フィラメントは直径500 μm 、磁化1.6Tで飽和しているケースを仮定している。フィラメントの格子間隔(距離)は8mm、粒子の磁化は 2×10^{-3} 、直径は1 μm とした。図では1列分だけを示しているが、周期境界条件のため、Y軸方向にこの配列が無限に繰り返されている。

流体中の粒子濃度は、赤が高濃度で、青に向うに従って低濃度となる。図からわかるように、フィラメントの周辺では、常磁性粒子がフィラメントに捕獲され、濃度が低下しており、その低濃度の領域が下流に長く伸びている。この領域は、粒子の拡散と、フィラメント下流に発生している渦の力によって周囲の粒子を巻き込んで下流に行くに従い、細くなる。つまり、徐々に濃度の低い領域が狭くなっている。図-28には、フィラメントを斜方格子状に並べた際の粒子濃度分布の計算結果を示す。条件はフィラメントが交互にY方向にずれている以外は図-27の場合と同じで、フィラメントの密度(単位面積当たりのフィラメントの本数)、X軸方向の間隔も同じになっている。正方格子のケースも斜方格子のケースも、共に上流のフィラメントの捕獲の影響で、下流のフィラメントの上流側では粒子濃度が低くなっている。このために、最上流のフィラメント以外は常に周囲よりも粒子濃度低い所に置かれることになるため、捕獲の効率は下がる。また、正方格子と斜方格子を比べた場合、斜方格子の方が、フィラメント間のX方向の距離が長いので、低濃度の領域が狭くなり、その影響は小さくなっていることがわかった。また、同図より斜方格子、正方格子共に、下流に行くに従って、捕獲率は一定に近づくようにみえるので、十分に長いフィルタでは捕獲率は一定値に近づくことが期待される。

以上で紹介したシミュレーションモデルを用いることで対象となる物質の磁性やサイズを考慮し、空間磁場の設計、流量やフィルタワイヤ径・構成等の条件を評価することができた。

4.4.4 超伝導磁気分離による試行実験

未利用リン資源の回収対象となる製鋼スラッグの組成・原単位は鉄鉱石の産地や操業条件などのローカルコンディションに大きく依存する。一例として基本組成が $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ のものが知られる。Futatsukaらは凝固後の製鋼スラッグ中に存在する相を以下の4相に分類している¹⁵⁾。

Phase A：リンが10%以上に濃縮され、鉄をほとんど含まない相

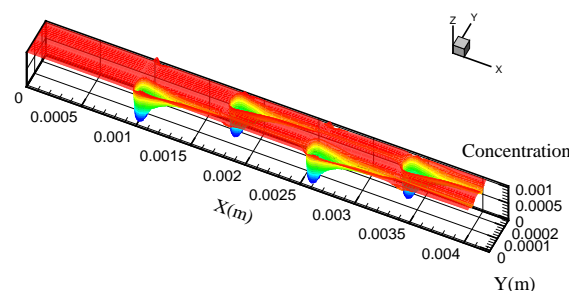


図-28 正方格子状に並んだフィラメントの場合の粒子濃度分布

Phase B : Ca、Si が主成分でリンを数%含み、鉄をほとんど含まない相

Phase C : ほとんど純粋な Fe_2O_3 に近い相

Phase D : $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の相

Phase A, B のリン含有結晶相が酸化鉄の豊富な Phase C, D のマトリックス相上に分散した組織を持つという。我々の計測により、Phase A, B と Phase D に相当する物質の磁気的な性質は、A, B が反磁性、D が常磁性または強磁性で磁化の絶対値が A, B に比べ 3 桁以上大きいことがわかっている。冷却条件の制御、あるいは熱処理等によって、組織の粗大化を図り、粒子化すれば、磁気分離により製鋼スラグ中に含まれるリンの濃縮分離が可能であると考えられる。つまり、高勾配磁気分離により、常磁性相である Phase C, D を磁気フィルタ上に集積して、分離回収すれば、結果として、流出相にリンを濃縮できることになる。

実際に実スラグを用いた試行実験を行なった。実験では、実スラグを粉砕して $75\ \mu\text{m}$ 以下になった粒子 $2.0\ \text{g}$ を $100\ \text{ml}$ の水中に分散剤とともに分散させ、ワークベンチタイプの超伝導磁石(最大発生磁場 $3\ \text{T}$)を用いて、バッチ方式の分離を行なった。これは OGMS 方式に相当する。分離の際の印加磁場は 2.0 、 2.5 、 $3.0\ \text{T}$ で、磁着したものと、流出したもの(非磁着)にわけ、それぞれ乾燥・酸溶解したのち、ICP によりそれぞれの試料に含まれる鉄およびリンの濃度を分析した。その結果を表 1 に示す。この実験からは、リンが十分に濃縮されたとは言えない。これは、1 粒子内に複数のドメインが存在し、期待されたようにフェーズごとに粒子が形成されていなかったか、モノドメインが達成されていたとしても粒子同士が会合してクラスターを形成してしまっているかのどちらかで、いずれの場合も粒子あるいはクラスター内の鉄の含有量の多寡により磁着と非磁着が分かれたものと考えられる。前者の場合には、スラグを生成する過程もしくは後処理をコントロールすることで粒成長を促し、モノドメインを達成する方法が考えられ、後者の場合には、コロイド化学的な処理で分散状態を向上させる手法が期待される。

4.4.5 プロセスとしての検討

製鋼スラグからのリンの濃縮・分離に超伝導磁気分離プロセスを利用する際のプロセス条件の検討は、中核となる超伝導磁気分離条件から、プラント設計も含めた工業的なレベルでの条件まで多岐にわたる。設備については、超伝導磁石をはじめ、試料が分散する流体を循環させるための配管・ポンプを含めた装置の初期コスト等について検討する必要があるが、投入する試料の処理量や可能な超伝導磁気分離の条件をある程度想定した上で、処理時間・所要電力量など、ランニングコストの面から、プロセス見積のための条件設計・検討を行なった。実際に工業化した場合を念頭に、比較的安価に大空間の試料空間を確保でき、且つ、磁気フィルタを用いた場合には、その磁化が十分飽和する磁場強度として、運転磁場を $3\ \text{T}$ と設定した。この程度の磁場であれば、直径 $0.5\sim 1.0\ \text{m}$ の室温ボアを利用することが出来る。 $1.0\ \text{m}$ ボアの場合、流速が $2\times 10^2\ \text{m/s}$ 程度でも、1 分あたり約 $0.9\ \text{t}$ の試料分散流体を処理できることになる。先ほどのシミュレーションでは、 $0.1\ \text{m/s}$ の速度を仮定

しており、十分に達成できるレベルであると考えられる。スラリーポンプの消費電力は標準的には 8.1 kWh 程度、超伝導磁石は永久電流モード運転すれば、ランニングコストは冷却にかかる電力のみで、冷凍機を利用する場合は 3 kWh 程度である。これらの基本条件をベースにすればプロセスコストの評価が可能となる。

4.4.6 まとめ

本研究では、超伝導磁気分離技術が未利用リン資源の回収に適用可能かどうか、また、そのために必要な条件の洗い出しを行なうことを目指し、計算機シミュレーションモデルによる評価と実スラグを用いた試行実験、プロセス評価のための基礎データの検討を行なった。シミュレーションモデルによる評価から、有効なフィルタ構成法やその他の実験条件を見積ることができ、実スラグに含まれる各相の物性を考慮すると、モノドメインの粒形成ができれば超伝導磁気分離でリン濃縮が可能となることを示すことができた。実スラグによる試行実験では、リンの十分な濃縮が達成されなかったが、その考察から、今後、この手法を有効に適用するための指針が得られた。本研究により、未利用リン資源としての鉄鋼スラグからのリンの超伝導磁気分離の有効性を示すことができた。今後は、スラグの形成過程や分散プロセスを含めたプロセス設計を行なうことで実用化への道筋をつけることができると期待される。

表-7 実スラグを用いた超伝導磁気分離実験の結果

	磁着			非磁着		
	重量 (g)	P含有率 (mass%)	Fe含有率 (mass%)	重量 (g)	P含有率 (mass%)	Fe含有率 (mass%)
2.0 T	1.80	1.09	12.7	0.12	1.19	6.88
2.5 T	1.86	1.32	14.8	0.04	0.62	2.35
2.5 T	1.87	1.58	13.12	0.05	1.08	4.43
3.0 T	1.92	1.32	13.12	(0.004)	(0.23)	(2.39)

参考文献

- 1) 川口桂三郎：土壤学概論、p4、養賢堂、東京、1977
- 2) 松中照夫：土壤学の基礎 第12章作物養分の土壤中での動き、農文協、210、2003
- 3) 小田部鷹男：世界のリン資源とわが国の農業、農業及園芸、57、126～132、1982
- 4) 農林水産省生産局：肥料高騰に対応した施肥改善等に関する検討会中間とりまとめ報告書、p6、2009
- 5) Charles I SAGOE, Tadao ANDO, Kenji KOUNO and Toshinori NAGAOKA. : Relative Importance of Protons and Solution Calcium Concentration in Phosphate Rock Dissolution by Organic Acids. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 44(4), 617-625.1998
- 6) K.Matsubae-Yokoyama, H.Kubo, K.Nakajima and T.Nagasaka : A Material Flow Analysis of Phosphorus in Japan, *Journal of Industrial Ecology*, 13, 687-705,2009
- 7) 大竹久夫：リン資源の回収と有効利用、サイエンス&テクノロジー(株)(東京都)、2009
- 8) 調査広報委員会：鉄鋼スラグ統計年報(平成20年度実績)、鉄鋼スラグ協会、2009
- 9) 横山一代・久保裕也・森一広・岡田秀彦・竹内秀次・長坂徹也：強磁場を利用した製鋼スラグからのリンの分離回収、鉄と鋼、92、41-47、2006
- 10) 経済産業省製造産業局：製鋼スラグの全量高炉循環システム構築に係る調査検討委員会報告書、2010
- 11) U.S.Geological Survey, Mineral Commodity Summary 2009
- 12) H. Kubo, K. Matsubae-Yokoyama, T. Nagasaka, *ISIJ Int.*, 50 59 (2010)
- 13) S. Sugiyama, T. Hayashi, I. Shinomiya, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, *Phosphorus Research Bulletin Vol. 27 23* (2012)
- 14) S. Sugiyama, Y. Shimizu, T. Manabe, K. Nakagawa, K-I. Sotowa, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 439-443 (2009)
- 15) T. Futatsuka, K. Shitogiden, T. Miki, T. Nagasaka, M. Hino, *ISIJ International*, 44 (2004) 753.

5. リン資源およびリン含有製品の国際サプライチェーン分析

国立環境研究所 中島謙一

5.1 はじめに

昨今、食料需要の増大、バイオマス燃料の生産増加を受けて、世界のバイオマスおよびリン資源の需給構造は大きく変化しつつある。また、日本の状況を省みると、農林水産業が衰退し、食料自給率も低下している。そのため、将来的にバイオ原料やバイオ製品が普及するとしても、原料・製品を輸入に頼る可能性が大きく、こうした国際貿易構造の変化が予想される。日本におけるリンのマテリアルフローの概況については、既報¹⁾において明らかとされており、鉱石、肥料を介したバイオマスに関連したマテリアルフローの重要性と共に、鉄鋼スラグに含まれる未利用リン資源の可能性が指摘されている。一方で、世界各国におけるリン資源の貿易・消費構造や地域間移動量についての解析は十分には行われていない。これに対して、著者らは、これまで貿易統計と WIO-MFA(Waste Input-Output Material Flow Analysis)モデル²⁾を組み合わせる事により、日本を中心とした金属の国際マテリアルフロー分析³⁾を行うと共に、多地域多国間の国際マテリアルフロー分析モデル(Global link input-output model: GLIO)の開発^{4,5)}に取り組んできた。本研究では、世界におけるリンの地域間移動量および生産量を明らかにすることで、世界規模でのリン資源の消費の現状を明らかにすることを目的とする。

5.2 手法

世界におけるリンの地域間移動量の推計に際しては、品目ごとの貿易量およびリン含有量より、貿易に伴うリンの移動量の推計を行う。ここで、 Q_{ri} は、 r 国へ輸出される貿易品目 i の輸出量を、 T_{eri} は、 r 国へ輸出される貿易品目 i に含まれる成分 e の含有量を示すとすると、輸出に伴うリンの移動量は下記の(1)式により求められる。

$$X_e = \sum_{i=1}^n \sum_{r=1}^m T_{eri} Q_{ri} \quad (1)$$

ここで、 n は品目の総数を、 m は貿易国の総数を示す。輸入に関しても同様に算出を行う。

各国間の貿易量に関しては、231カ国を対象として、国際貿易統計 BACI (Base pour l'Analyse du Commerce International)(CEPII)⁶⁾より、品目別国別貿易データ(金額、物量)を取得した。バイオマス系については、食料系食料系(穀類、いも・豆、果実、肉・酪農品、水産物等)、肥料・飼料系、木材系(木材、木炭、合板、木くず、木製品等)、その他の食用作物系(飲料用作物、採油用種及び果実等)、非食用作物系(たばこ等)、畜産系(家畜)、バイオマス含有商品(化学工業製品、皮革製品、木質製品、繊維製品、その他製品)を対象として、4桁コード(HS1996)の分類で合計256品目を抽出した。また、非バイオマス系については、リン鉱石、鉄鉱石、石炭関係(無煙炭、歴青炭、練炭、亜炭、泥炭等)、石灰石、その他鉱物(カオリン、ドロマイト等)、黄リン、肥料(リン酸肥料、化学肥料、動物性・植物性肥料等)、工業(五酸化二リン、リン酸、リン酸塩、非合金銑鉄等)

を対象として、6桁コード(HS1996)の分類で合計51商品を抽出した。

5.3 結果

Fig.1は、世界231カ国間のリンの移動量を8地域(アジア、中東、中東欧・ロシア・西欧、北米、中南米、アフリカ、オセアニア)・5品目分類(鉱物資源、素材、肥料、飼料・食料、その他)に集計した国際サプライチェーンの概略図である。上位10個のフローを図示すると共に、上位5個の移動量に関する情報を示した。また、Fig.2には、各品目分類のリンの移動量について上位10個のフローを図示した。2005年のリン鉱石採掘量は、リン換算で 20.5×10^6 t-Pであり、国際貿易に伴う総リン移動量は、 18.9×10^6 t-Pであったと得られた。リン鉱石の産出は、アフリカ、北米、アジアが大部分を占めており、なかでも上位3か国(アメリカ合衆国、モロッコ、中国)の産出量が約61%を占める。一方、リンの輸入地域としては、アジア、ヨーロッパ、中南米が大きな割合を占めており、特に、アジア地域が鉱石のみならず、肥料等の大きな需要地域である事が明らかとなった。

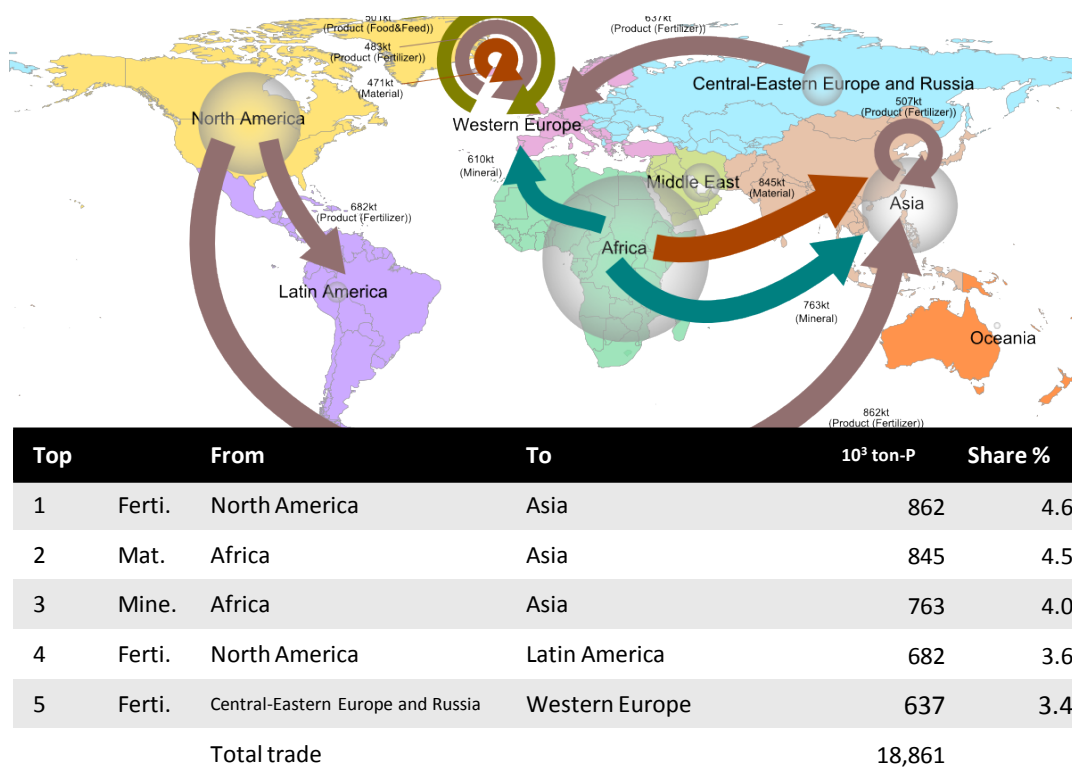


Fig.1 リン鉱石採掘量および貿易に伴うリンの国際移動量 (P 純分、2005年)

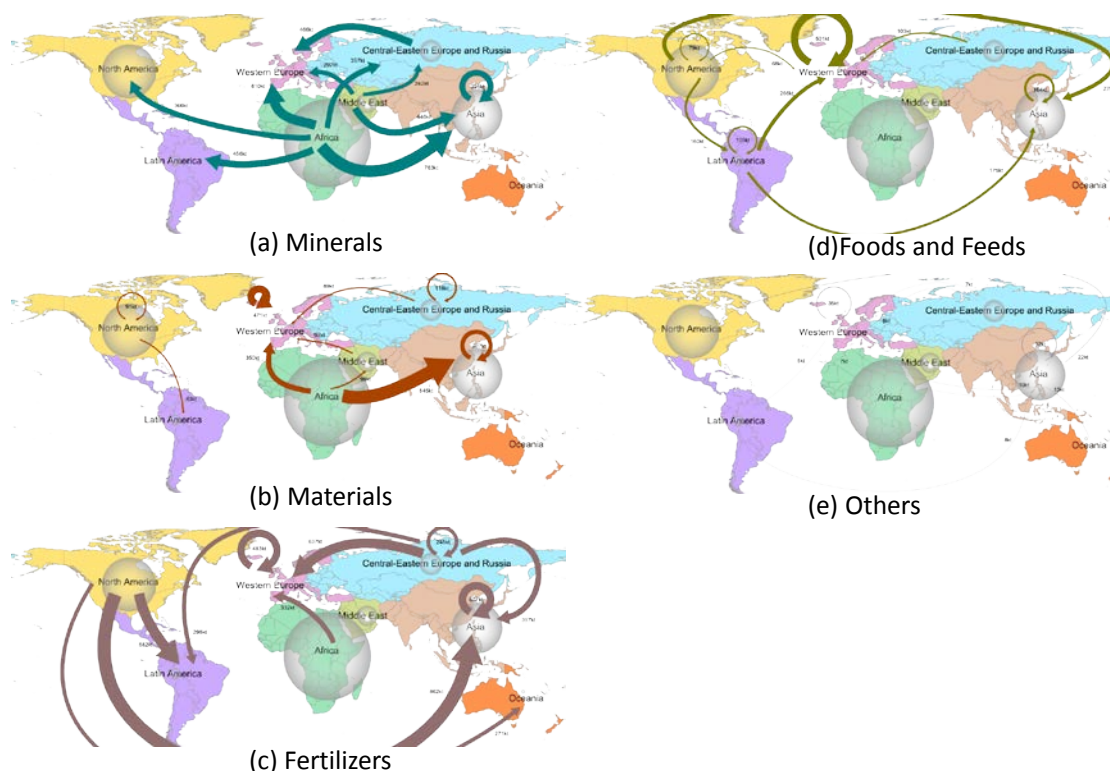


Fig.2 品目分類別の貿易に伴うリンの国際移動量 (P 純分、2005 年)

市場の集中度の指標として、Herfindahl・Hirschman Index (HHI)を適用してリン鉱石の採掘国の集中度および輸出国の集中度を解析した結果、リン鉱石の採掘の HHI(n=231)は 0.14、リンの輸出市場の HHI は、リン総量では 0.09 であると得られた。この結果は、他の汎用金属等と同様に、鉱石のみならず多種多様な取引形態が市場の集中度の緩和をもたらしている結果であると考えられる。一方、個別製品について解析を進めると、市場の集中度が高い品目がある事が明らかとなった。特に、黄燐として知られるリン(HS 280470)については、HHI は 0.27 と高い集中傾向にある事と得られた。リンの輸入国の上位 5 か国(ドイツ、日本、ポーランド、インド、アメリカ)においては、各国ともに約 9 割を中国あるいはカザフスタンからの輸入に頼っている傾向にあると得られた。総取引量に占める黄リンの取引量は微量ながらも、めっき工程の脱脂処理等において必要不可欠な原料であり、素材製造の観点からもリン資源の安定的な確保のための資源戦略の必要性があると考えられる。

参考文献：

- 1) K.Matsubae-Yokoyama, H.Kubo, K.Nakajima and T.Nagaska: “A Material Flow Analysis of Phosphorus in Japan - The Iron and Steel Industry as a Major Phosphorus Source-” , Journal of Industrial Ecology, Vol. 13, No. 5, (2009), pp.687-705
- 2) S.Nakamura, K.Nakajima, Y.Kondo and T.Nagasaka: “The Waste Input-Output

- Approach to Materials Flow Analysis: Concepts and Application to Base Metals”,
Journal of Industrial Ecology, Vol. 11, No. 4, (2007), pp.50–63
- 3) K.Nakajima, K.Nansai, K.Matsubae, Y.Kondo, S.Kagawa, R.Inaba, S.Nakamura,
and T.Nagasaka: “Identifying the Substance Flow of Metals Embedded in Japanese
International Trade by Use of Waste Input-Output Material Flow Analysis
(WIO-MFA) Model”, ISIJ International, Vol.51 No.11, (2011), pp.1934-1939
 - 4) K.Nansai, S.Kagawa, Y.Kondo, S.Suh, R.Inaba and K.Nakajima: “IMPROVING
THE COMPLETENESS OF PRODUCT CARBON FOOTPRINTS USING A
GLOBAL LINK INPUT–OUTPUT MODEL: THE CASE OF JAPAN”, Economic
systems research, 2009, vol.21(3), 267-290
 - 5) K.Nansai, S.Kagawa, Y.Kondo, S.Suh, K.Nakajima, R.Inaba, Y.Oshita, T.Morimoto,
K.Kawashima, T.Terakawa and S.Tohno: “ Characterization of Economic
Requirements for a “Carbon-Debt-Free Country”” , Environmental Science &
Technology, Vol. 45, (2011), 155-163
 - 6) <http://www.cepii.fr/anglaisgraph/bdd/baci.htm>

6. 研究発表

<論文発表>

Virtual Phosphorus Ore Requirement of Japanese Economy

Chemosphere, 84(2011)6, pp.767-772

K. Matsubae, J. Kajiyama, T. Hiraki, and T. Nagasaka

Recovery of Phosphate from Unused Resources

Phosphorus Research Bulletin, Vol.25, 18-22 (2011)

S. Sugiyama, D. Ioka, T. Hayashi, M. Noguchi, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa and K. Takashima

Recovery and Enrichment of Aqueous Phosphate from the Slag Released by a Chemical Factory

Phosphorus Research Bulletin, Vol.27, 23-27 (May 2012)

S. Sugiyama, T. Hayashi, I. Shinomiya, K. Nakagawa and K.-I. Sotowa

<解説記事>

新しいグリーン産業としてのリン資源リサイクル

大竹久夫

環境バイオテクノロジー学会誌、10巻、2号、71-78 (2010)

アジアにおけるリンフローと製鋼スラグの回収ポテンシャル

松八重一代、長坂徹也

Phosphorus letter, Vol.68 (2010) No.5,(pp.27-33)

希少資源リンの高度化利用に向けた新規リン戦略

Phosphorus Letter, No.68, 19-26 (2010)

S. Sugiyama

製鋼スラグ中からのリン回収の可能性

松八重(横山)一代、長坂徹也

月刊資源環境対策, Vol.46 (2010) No.5,(pp.37-44)

Bacterial phosphate metabolism and its use for phosphorus recycling and industrial bioprocesses (Review).

Hirota, R., Kuroda, A., Kato, J. and Ohtake, H.

J. Biosc. Bioeng., 109: 423-432 (2010).

アパタイトの特異触媒活性と接触型マイクロリアクタを用いた省資源化の試み
セラミックス, Vol.46, No.9, 735-738 (2011)

杉山 茂

日本の「リン資源」が危ない！

大竹久夫

化学、66 卷、3 号、19-23 (2011)

<書籍>

リン資源枯渇危機とはなにかーリンはいのちの元素 (阪大リーブル 29)

大阪大学出版会(2011 年 6 月)

大竹久夫 (編著)、長坂徹也・松八重一代・黒田章夫・橋本光史 (著) ,

<学会発表>

Bio-based Phosphorus Recycling for Forestalling the Looming Crisis of Phosphorus
Depletion.

H. Ohtake

Asian Core Program, Hanoi Meeting, Vietnam, October 14-15, 2010.

未利用資源からのリンの回収

第 20 回無機リン化学討論会, 2010, 10/7~10/8, 東北大学 (仙台)

杉山 茂・猪岡 大・林 友希・野口真規子・中川敬三・外輪健一郎

脱リンスラグからのリンの溶出挙動

第 3 回化学工学 3 支部合同徳島大会, 2010, 10/23~10/24, 徳島大学 (徳島)

猪岡 大・林 友希・野口真規子・中川敬三・外輪健一郎・杉山 茂

Bio-based Recycling Technology Forestalling the Potential Crisis of Phosphate
Depletion.

H. Ohtake

Microbes at Work, JSPS-SLU colloquium, Uppsala, Sweden, June 21-22, 2010.

Biorecycle of Phosphorus Resource for Sustainable Agriculture and Industry.

H. Ohtake

OECD Workshop, Environment in Future, Rimini, Italy, September 17, 2010

Total Materials Requirement of Phosphoric Acid Reclaimed from Steel Making Slag

Eiji Yamasue*, Kazuyo Matsubae, Kenichi Nakajima, Tetsuya Nagasaka

ISIE-ConAccount meeting, Tokyo, Japan (2010年11月7-9日)

International Phosphorus Flow in Asia with focus on the accompanying substances

Kazuyo Matsubae*, Jun Kajiyama, Yongsoo Jeong, Tetsuya Nagasaka

ISIE-ConAccount meeting, Tokyo, Japan (2010年11月7-9日)

Substance Flow Analysis of Phosphorus Focusing on the Secondary Resources in Japan

Jun Kajiyama*, Kazuyo Matsubae and Tetsuya Nagasaka

The 9th international conference on Ecobalance, Tokyo, Japan (2010年11月9-12日)

[Poster presentation]

WIO-MFA on Phosphorus Recovery from the Waste Materials

Kazuyo Matsubae*, Jun Kajiyama, Tetsuya Nagasaka

The 9th international conference on Ecobalance, Tokyo, Japan (2010年11月9-12日)

Phosphorus Recycling for Sustainable Agriculture and Industry

H. Ohtake, M. Umemoto, J. Kagami, K. Honda, T. Omasa

EcoBalance 2010, Tokyo, November 9-12, 2010.

Phosphorus Refinery as a New Green Industry.

H. Ohtake

The 1st iBioK Asian Symposium, Kobe, December 2, 2010.

Elution and Separation of Aqueous Phosphate and Iron from Slag as Unused Resources

24th Symposium on Chemical Engineering, 2011, 12/3, Gyeongju Hyundai Hotel
(Gyeongju, Korea)

T. Hayashi, I. Shinomiya, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama

Elution of Phosphate from Dephosphorization Slag Using Aqueous Solutions

23rd Symposium on Chemical Engineering, 2010, 12/4, Kyushu Sangyo University
(Fukuoka, Japan)

D. Ioka, T. Hayashi, M. Noguchi, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama

Virtual Phosphorus Ore Requirement of Japanese Economy

Kazuyo Matsubae*, Jun Kajiyama, Takehito Hiraki and Tetsuya Nagasaka

Sustainable Phosphorus Summit, Phoenix, USA (2011年2月2-6日) [Poster presentation]

二次資源に着目した日本国内のリンのマテリアルフロー分析

梶山純*, 松八重一代, 長坂徹也

第6回日本LCA学会研究発表会, 東北大学 (2011年3月2-4日) [学生優秀口頭発表賞]

関与物質総量の観点から見た鉄鋼スラグからのリンのリサイクル性評価

山末英嗣*, 松八重一代, 中島謙一, 長坂徹也

第6回日本LCA学会研究発表会, 東北大学 (2011年3月2-4日)

WIO-MFA モデルを利用した金属の国際マテリアルフロー分析

中島謙一*, 南斉規介, 松八重一代, 中村慎一郎, 長坂徹也

第6回日本LCA学会研究発表会, 東北大学 (2011年3月2-4日)

スラグからのリンの溶出挙動

化学工学会第76年会, 2011, 3/22~3/24, 東京農工大学 (東京)

林 友希・猪岡 大・野口真規子・中川敬三・外輪健一郎・杉山 茂

Virtual Phosphorus Ore Requirement of Japanese Economy

6th International Conference on Industrial Ecology, Clark Kerr Campus, University of California, Berkeley, USA (2011年6月7-10日)

K.Matsubae, J. Kajiyama, T. Hiraki and T.Nagasaka

海水由来物質を利用した養殖魚類致死原因物質の除去

日本海水学会 60周年記念 2011年度第62年会技術交流セッションポスター発表 2011, 6/9, 赤穂文化会館ハーモニーホール (赤穂)

林 友希・猪岡 大・中川敬三・外輪健一郎・杉山 茂

固系未利用資源であるスラグからのリンの回収

第5回中四国若手CE合宿, 2011, 9/9~9/10, 安芸グランドホテル (廿日市)

林 友希・四宮一平・中川敬三・外輪健一郎・杉山 茂

固系未利用リン資源からのリンの回収

第 21 回無機リン化学討論会, 2011, 9/29-9/30, 名古屋工業大学 (名古屋)

林 友希・四宮一平・中川敬三・外輪健一郎・杉山 茂

"食生活を支えるリン、資源の流れはどうなっているの?" 秋の生涯学習ウィーク 2011 in 新宿 , 工学院大学 (2011 年 9 月 17 日)

バーチャルリン鉱石需要から見た日本の食糧消費

環境経済・政策学会 2011 年大会, 長崎大学 (2011 年 9 月 23-24 日)

松八重一代, 梶山純, 平木岳人, 長坂徹也

Elution and Separation of Aqueous Phosphate and Iron from Slag as Unused Resources
24th Symposium on Chemical Engineering, 2011, 12/3, Gyeongju Hyundai Hotel
(Gyeongju, Korea)

T. Hayashi, I. Shinomiya, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama

Best Speaker Award (Oral Presentation)受賞発表

Phosphorus flow analysis on the Japanese Economy

Soil and Fertilizer Research Institute, Hanoi, Vietnam (2011 年 12 月 11 日)

K.Matsubae, and T.Nagasaka

Embodied phosphorus flow analysis based on the international trade of agricultural products and food

The 3rd Sustainable Phosphorus Summit, University of Technology, Sydney, Sydney, Australia (2012 年 2 月 29 日-3 月 2 日)

K.Matsubae, R.Inaba, K.Nakajima, K.Nansai, and T.Nagasaka

アパタイトによるスラグ由来 3 価水溶性金属の回収

第 14 回化学工学会学生発表会 (宇部大会)、2012、3/3、宇部工業高等専門学校(宇部)

四宮一平・林 友希・中川敬三・外輪健一郎・杉山 茂

アジア各国間における農作物輸出入に伴うリン資源の国際フロー解析

第 7 回日本 LCA 学会研究発表会, 東京理科大学, 野田, 千葉県 (2012 年 3 月 7 日-9 日)

森村武史,松八重一代, 中島謙一, 稲葉陸太, 長坂徹也

未利用リン資源の有効利用に向けたリン資源循環モデル開発

第 7 回日本 LCA 学会研究発表会, 東京理科大学, 野田, 千葉県 (2012 年 3 月 7 日-9 日)

梶山純,松八重一代, 長坂徹也

リン資源のマテリアルフローと製鋼スラグの二次資源ポテンシャル

平成 24 年度資源・素材学会 春季大会, 東京大学, 本郷, 東京 (2012 年 3 月 26 日-28 日)

松八重一代, 梶山純, 長坂徹也

"Development of Integrated Phosphorus Cycle Input Output Model and Its Applications"
", International Input Output Conference, University of Economics in Bratislava,
Slovakia (2012 年 6 月 26-29 日) (K. Matsubae, J. Kajiyama, K. Nakajima and K. Nansai)

"リンのマテリアルフローとリン資源に対する海外の関心", 第 7 回リン資源リサイクルシン
ポジウム～ リン資源の確保と管理に関する戦略提言に向けて ～, 神戸国際展示場, 神戸
(2012 年 7 月 25 日) 松八重一代,

回分式及び流通式による脱リンスラグからのリンの溶出とアパタイトによる鉄の除去

第 22 回無機リン化学討論会, 2012, 9/25-9/26, 神戸大学 (神戸)

四宮一平・木寅龍太・中川敬三・加藤雅裕・杉山 茂

流通式による脱リンスラグからのリンの溶出

第 6 回中四国若手 CE 合宿, 2012, 12/7～12/8, 栗林山荘 (高松市)

四宮一平・木寅龍太・中川敬三・加藤雅裕・杉山 茂

流通式溶出法による脱リンスラグからのリンの溶出と濃縮

第 15 回化学工学会学生発表会 (北九州大会), 2013, 3/2, 北九州市立大学 (小倉)

木寅龍太・四宮一平・中川敬三・加藤雅裕・杉山 茂

脱リンスラグからの湿式処理によるリンの溶出と他成分除去による濃縮の試み

化学工学会第 78 年会, 2013, 3/17～3/19, 大阪大学 (大阪)

四宮一平・木寅龍太・中川敬三・加藤雅裕・杉山 茂

<会議の主催・運営>

1st International Workshop on Sustainable Phosphorus Governance from Asian
Perspective

2012 年 5 月 12 日

場所: 東北大学青葉山キャンパス エコラボ棟講義室

参加者数: 50 名程度

海外からの参加者:

Dr. Minpeng Chen : Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS), China

Dr. Sanghyup Lee : Korea Institute of Science and Technology (KIST), Korea

Dr. Gow-Dong Roam : Environmental Protection Administration, National
Environmental Analysis Institute, Taiwan

Dr. Tran Minh Tien : Soils and Fertilizers Research Institute (SFRI), Vietnam

2nd International Workshop on Sustainable Phosphorus Governance from Asian Perspective

2012年11月12日

場所：慶應義塾大学 共生館 講義室

参加者数：35名

海外からの参加者：

Dr. Minpeng Chen : Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS), China

Prof. Gang He : China University of Geosciences, Wuhan

Dr. Andrea E. Ulrich : ETH Zurich, Swiss

Dr. Sanghyup Lee : Korea Institute of Science and Technology (KIST), Korea

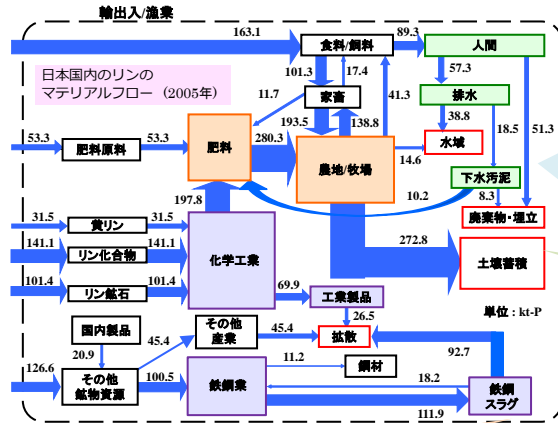
Dr. Gow-Dong Roam : Environmental Protection Administration, National
Environmental Analysis Institute, Taiwan

Dr. Thammarat Koottatep : Asian Institute of Technology, Thailand

Dr. Tran Minh Tien : Soils and Fertilizers Research Institute (SFRI), Vietnam

<その他>

リン資源リサイクル推進協議会、リン資源の確保と管理に関する産官学戦略会議
コアメンバーとして活動（大竹久夫（会長・議長）、長坂徹也、松八重一代）



下水汚泥リン活用

- ✓ HAP回収
- ✓ MAP回収
- ✓ 焼却灰からの黄リン回収
- ✓ 重金属の除去
- ✓ 下水処理場における効率的なリン濃縮

土壌蓄積リン活用

- ✓ 施肥量の適正化技術
- ✓ 簡易モニタリング技術
- ✓ GIS情報と接続した土壌中の栄養塩類の適正管理技術
- ✓ 微生物を用いた土壌蓄積栄養塩類の有効利用促進

スラグリン回収・資源化

- ✓ 高リン含有鉄鉱石の利用技術
- ✓ リン濃縮層の肥大化
- ✓ 分離技術
- ✓ 肥料利用における忌避元素の除去

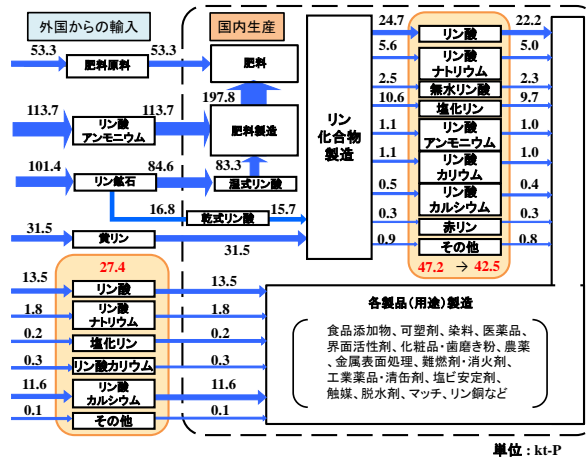


資源有効利用のための社会技術

- ✓ 回収リン肥料の受容
- ✓ 食品残渣・未消費食品廃棄物量の削減
- ✓ リンフットプリントの小さい食糧消費

リンのマテリアルフロー解析

- ・量の観点：肥料需要大。土壌蓄積大 >> 農業におけるリン効率的利用促進が必要
- 鉄鋼スラグは量の観点で大きな回収ポテンシャルを持つ
- ・質の観点：表面処理や、食品添加物用途の高純度リン酸供給に必須の乾式燐酸、黄リン供給の持続的供給戦略が必要



③産業連関分析による社会全体への波及効果分析

	リン関連財(物量)	リン関連財(金額)	非リン関連財(金額)	最終需要	輸入	国内生産
リン関連財(物量・t)	V_{FP}	V_{FM}	V_{FN}	F_P	I_P	X_P
リン関連財(金額・百万円)	V_{MP}	V_{MM}	V_{MN}	F_M	I_M	X_M
非リン関連財(金額・百万円)	V_{NP}	V_{NM}	V_{NN}	F_N	I_N	X_N

①産業連関表を拡張し、二次資源ポテンシャルを抽出

リンtを回収するのに要するエネルギーと原料	回収技術			
	磁気分離	MAP法	Heat phos法	蒸発分離
投入エネルギー	石炭 t			
	石油 t			
	天然ガス kJ			
	電力 kw			
	...			
CO ₂ 発生量	t			
二次資源ターゲット	家畜糞尿 t			
	鉄鋼スラグ t			
	下水汚泥 t			
	化学工業副産物 t			
	...			
	リン回収量 t			

②回収技術の原単位表を用いて、循環利用による一次的な影響を計算

IPCIO によるサプライチェーン解析：自動車産業、機械工業等の産業は黄リン需要家として重要なステークホルダーであることが定量的に示された。

英語概要

- ・ 研究課題名

「Development of Analytical Model on Phosphorus Recovery and Utilization」

- ・ 研究代表者名及び所属 Kazuyo Matsubae (Tohoku University)

Kenichi Nakajima (National Institute of Environmental Studies)、Noriyuki Hirota (National Institute of Material Science)、Hisao Ohtake (Osaka University)、Itsuo Goto (Tokyo University of Agriculture)、Shigeru Sugiyama (Tokushima University)、Takehito Hiraki・Tetsuya Nagasaka (Tohoku University)

- ・ 要旨 (200 語程度) Phosphorus is an important strategic resource for agricultural food production and the chemical industry. Considering the limited supplies of phosphorus resources, it is important to evaluate the quantity and availability of currently untapped phosphorus resources. Thus, we developed the Integrated Phosphorus Cycle Input Output (IPCIO) model to estimate the phosphorus requirements for economic activities and to evaluate the recycling effects of reutilizing currently untapped phosphorus resources. The model's accounting framework includes four natural resources and 25 phosphorus-related commodities in physical terms and 389 intermediate sectors of the Japanese economy for 2005.

From the result which IPCIO model derived, we found the following points;

- ・ 14 % of available phosphorus is being injected to support the production of rice, and 10 kg of phosphorus was required as the direct and indirect demands.

- ・ Automotive industry requires yellow phosphorus, which comprises about half of all required phosphorus in its supply chain, while the production bases of yellow phosphorus in Asia are located only in China and Vietnam, with practically the whole supply dependent on these two countries.

It was suggested that since delays in the supply of yellow phosphorus present significant effects throughout the supply chain, that industries that are impacted by such effects can become stakeholders in the creation of innovative power saving technologies for phosphorus refining of high purity.

- ・ キーワード (5 語以内) Phosphorus、Recycle、Material flow analysis、Sustainable resource management、Integrated Phosphorus Cycle Input Output model