

リン酸製造への焼却灰再資源化事業の紹介 ーリン資源を求めて世界から日本へー

日本燐酸(株)

目次

- 1. 燐鉱石資源確保の取り組みの概要
- 2. リン酸製造への焼却灰再資源化の取り組み
 - 2. 1. 下水のリン資源への期待、焼却灰利用の動機
 - 2. 2. 焼却灰再資源化事業の概要
 - 2. 3. 事業化までの経緯
 - 2. 4. 焼却灰実用運転の状況
 - 2. 5. リン酸製造において焼却灰使用増量のための技術課題
- 3. おわりに



- 1. 燐鉱石資源確保の取り組みの概要

**海外に全量依存の燐鉱石
資源問題への対処しながら、要望する品質を確保をどうやって確保するか**

燐鉱石とは

リンを含有する鉱石で、その成因から堆積源、火成源、グアノ質燐鉱石に大別される。主成分はリン酸カルシウムでなく不純物の混じったフッ素アパタイト($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)である。

燐鉱石の成因

- ・堆積源は海水中のリンが海底に沈殿、堆積したもの(海成系)や、海鳥やコウモリの糞が風化作用を受けて固化したもの(グアノ系)

フロリダ、モロッコ、ヨルダン、中国、ベトナム、ナウル、クリスマスなど世界の85%

- ・火成源は、マグマが冷える際に、分別結晶によってアパタイトが固まったもの

コラ、南ア

・磷鉱石の主要産地



図一1 燐鉱石の主要生産地 2014. 10. 22 日本燐酸(株)

・燐鉱石ソースと使用比率の実際

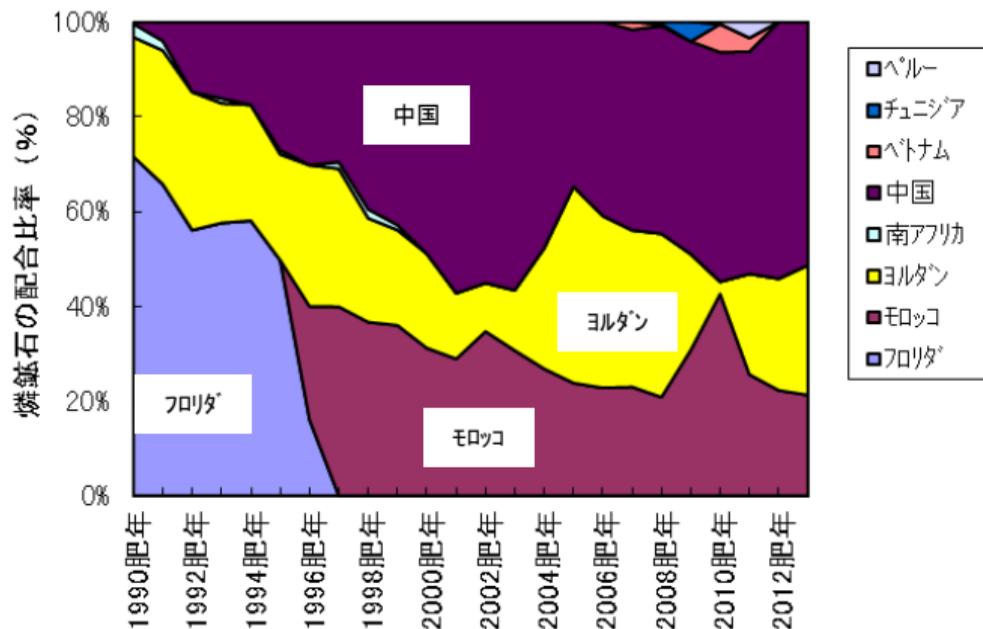


図-2 日本燐酸の燐鉱石ソースと比率の推移

2014. 10. 22 日本燐酸株

燐鉱石ソースを巡る環境変化

- 1980年代
 - ・低放射能の南ア・中国鉱使用 (石膏品質要求)
- 1996年
 - ・アメリカ→モロッコ転換 (アメリカ輸出停止)
- 2004年
 - ・中国輸出制限 (モロッコ、ヨルダン増量)
- 2008年
 - ・燐鉱石価格高騰 (輸入量の激減)
 - ・新規ソースの開拓

燐鉱石確保の方策

- ・品質要求の高品質化 (低放射能・重金属の適合品質の入手難)
- ・産出国の資源ナショナリズム (供給不安)

↓
 燐鉱石ソースの多元化で
 品質確保、供給リスクの分散で対応

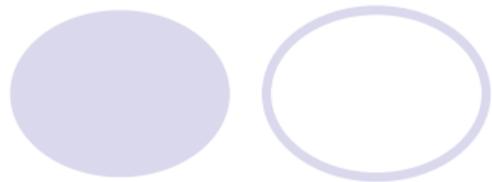
燐鉍石探しの旅

パートー1 放射能少ない鉍石を求めて

南アフリカへ

鉍脈 パイプ状 貫入体 露天掘り2Km位のすり鉢

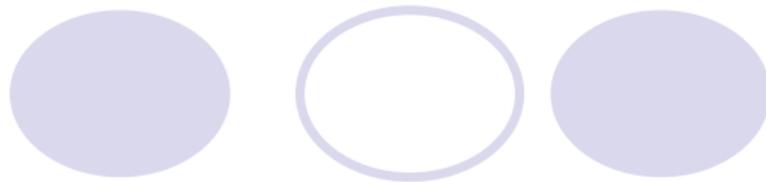




中国 貴州省へ



低品位品露天掘り



高品質品 手掘り

パート2 未知の燐鉱石資源を求めて

ベトナムへ



露天掘り



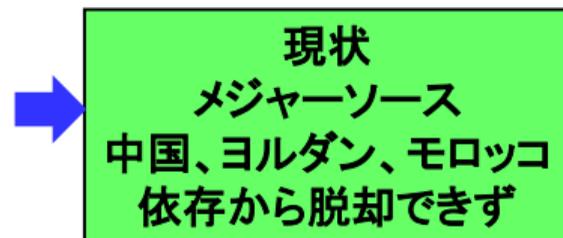
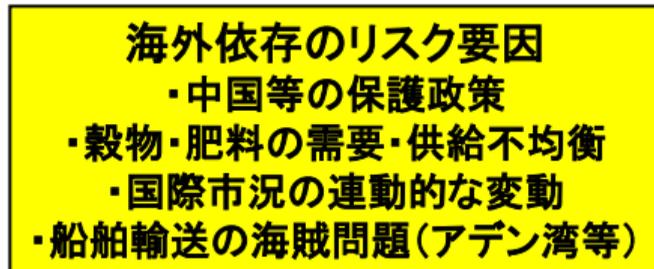
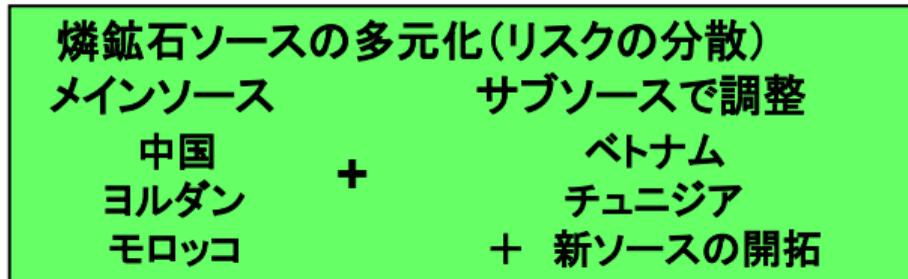
篩設備



次の探訪地は
何処か???

磷鉱石ソースの多元化の限界

これまでのリン資源確保のための施策



国内リン資源の放置⇒資源化

国内未利用リン資源の活用
安定且つ濃縮された下水リンに注目



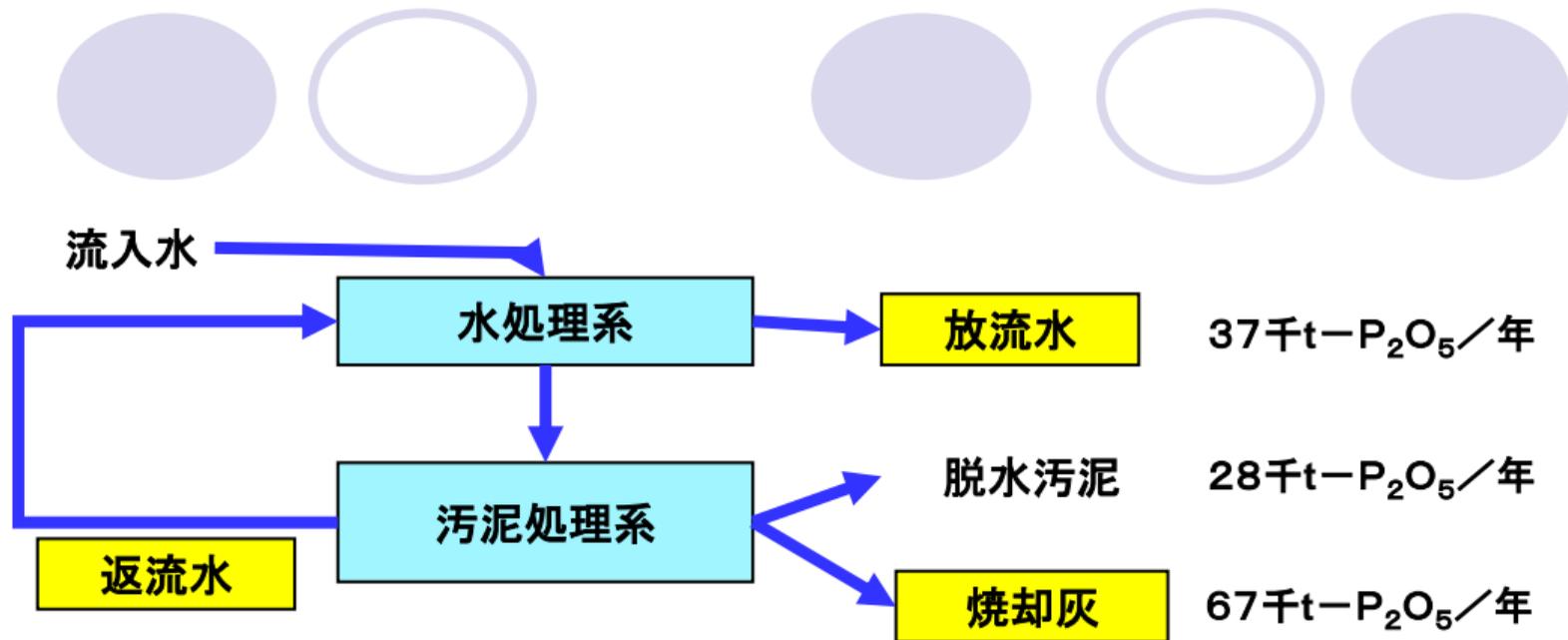
2. リン酸製造への焼却灰再資源化の取り組み

2. 1. 下水道のリン資源への期待、焼却灰利用の動機

何故、下水焼却灰に手をつけたか？

リン資源としての価値は以前から注目、

しかし品質は燐鉱石とは異質なもので、原料と言えるものではない。



数字: 潜在リン資源量 総量 132千t-P₂O₅/年

図-3 下水処理場におけるリン資源
 (数値の出典 大竹久夫監修「リン資源の回収と有効利用」
 第2章世界とわが国のリン資源状況と国内未利用リン資源)

表一1 焼却灰再資源化事業の方針と目的

経営方針	海外燐鉱石への依存脱却	国内資源の活用
	資源循環型社会の構築への貢献	リン資源循環のフロントランナー
焼却灰再資源化事業の目的	コストダウン	安価な焼却灰の利用 (廃棄処分されているものをそのまま使用)
	焼却灰再生事業のスタートアップ	既存設備、現状技術にて 出来るところから、立ち上げ

背景

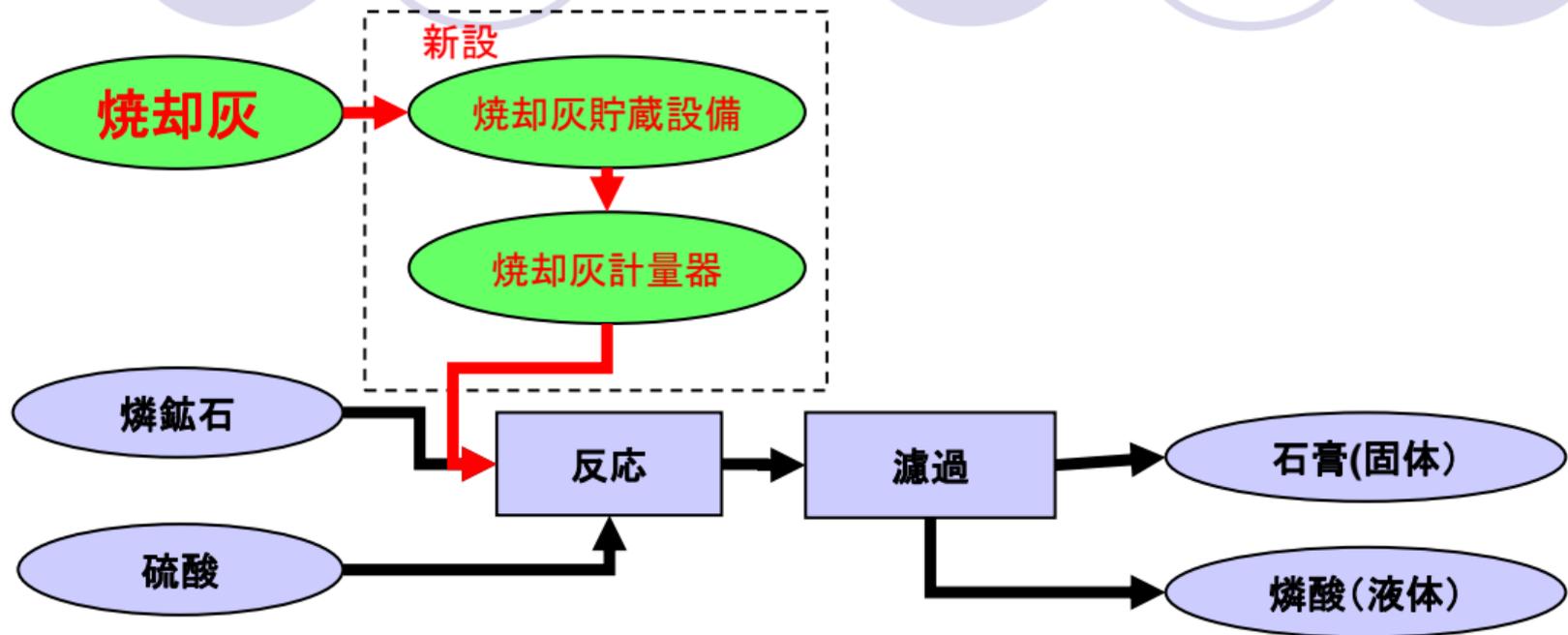
- ①2008年の燐鉱石情勢
燐鉱石価格高騰、中国燐鉱石の入手困難
- ②リン資源推進協議会発足
国土交通省のバックアップ



2. 2. 焼却灰使用事業の概要

焼却灰を磷酸製造の原料にどのようにどれくらい使うのか？

下水汚泥焼却灰使用の事業計画(日本燐酸株)



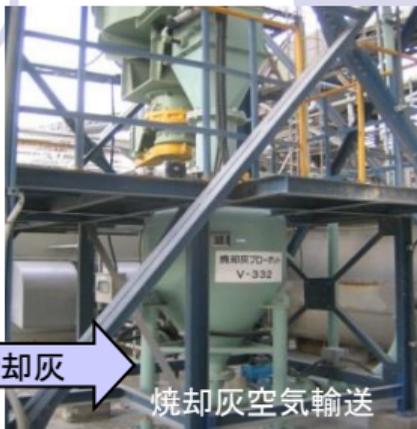
図一4 焼却灰使用施設の概略フロー

烧却灰搬入

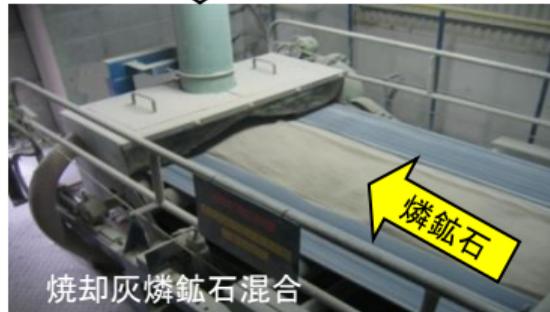
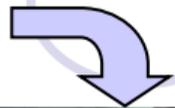


烧却灰サイロ

烧却灰



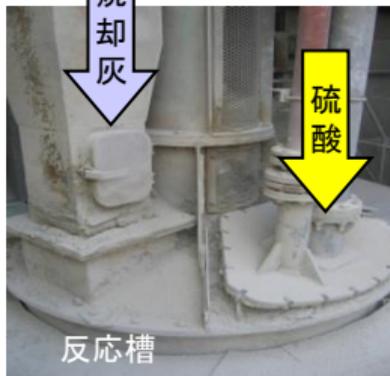
烧却灰空気輸送



烧却灰磷鉱石混合

磷鉱石

烧却灰



反応槽

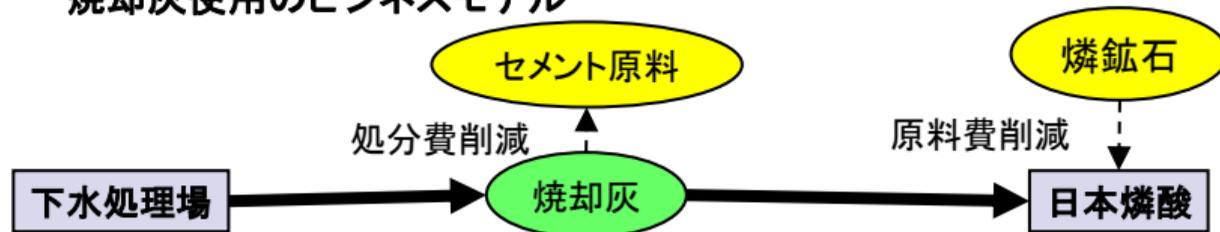
硫酸

写真 下水汚泥烧却灰の貯蔵・計量設備

表-2 下水汚泥焼却灰使用の事業計画骨子

焼却灰形状	乾灰（ジェットパック車運搬）
要求品質 (抜粋)	P2O5 30%以上 Pb 60mg/Kg以下
使用数量	3,000t/年間 (使用比率2.5%燐鉱石対比)
引取条件	有償(原料)

焼却灰使用のビジネスモデル



焼却灰の発生・利用の両方で利益 = 経済的リスク少、実現性大



2. 3. 事業化までの経緯

焼却灰の事業化に向けて、どのような課題があり、どのように解決して行ったか？

2. 3. 1. 焼却灰の成分と燐鉱石としての課題と評価結果

表-3 焼却灰と燐鉱石の成分比較

		焼却灰	燐鉱石
P2O5	%	24~35	32~38
CaO	%	10~14	48~53
Al2O3	%	10~14	0.2~0.8
Fe2O3	%	2~15	0.2~0.7
MgO	%	4~6	0.2~1.0
SiO2	%	24~33	2~11
As	mg/Kg	2~10	2~20
Cd	mg/Kg	1~11	0.1~15
Hg	mg/Kg	0.01~2	0.01~1
Pb	mg/Kg	40~100	1~15
Zn	mg/Kg	2000~5000	10~300

燐鉱石との比較	燐鉱石代替原料としての課題
アルミ、鉄、マグネシウムが多い	・肥効劣る(溶けにくい燐酸鉄・アルミを生成)
シリカが多い	・燐酸製造時、石膏針状化、石膏純度低下
重金属が多い	・肥料中重金属が増加 ・石膏の鉛が溶出

日本燐酸(株)にて収集した焼却灰の分析値から抜粋

焼却灰の品質の評価方針

- 燐鉱石に比べ不純物が多いが
- ①品質の良い焼却灰を選別し、収集できないか？
 - ②その灰を製造及び製品品質に影響しない範囲で使いこなせないか？

石膏品質(鉛溶出)

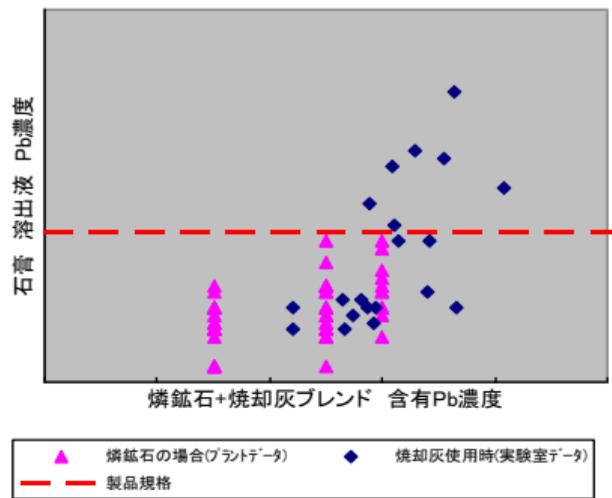


図-5 下水汚泥焼却灰の評価
(石膏の鉛溶出)

石膏ボード原料要求
溶出液 Pb 規格

鉛は磷酸に不溶
石膏に移行

2014. 10. 22 日本磷酸(株)

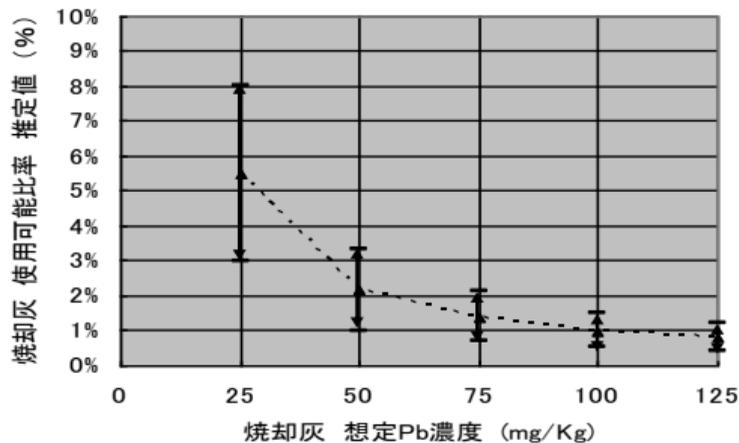


図-6 焼却灰の鉛濃度と使用可能比率

鉛濃度50mg/Kgの焼却灰の場合

焼却灰の使用可能な比率
1~3%

石膏品質(結晶形状)

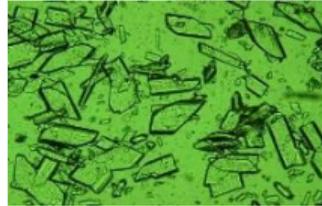
プランク



焼却灰2.5%使用



焼却灰5%使用



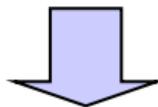
焼却灰10%使用



焼却灰20%使用



石膏ボード原料要求
菱形板状晶



シリカが多いと
石膏は
細長い結晶になる

焼却灰の使用可能な比率
5%

写真 下水汚泥焼却灰の評価 (石膏の結晶形状)

シリカが多いと
石膏は細長い結晶になる

肥料品質(水溶性リン酸成分)

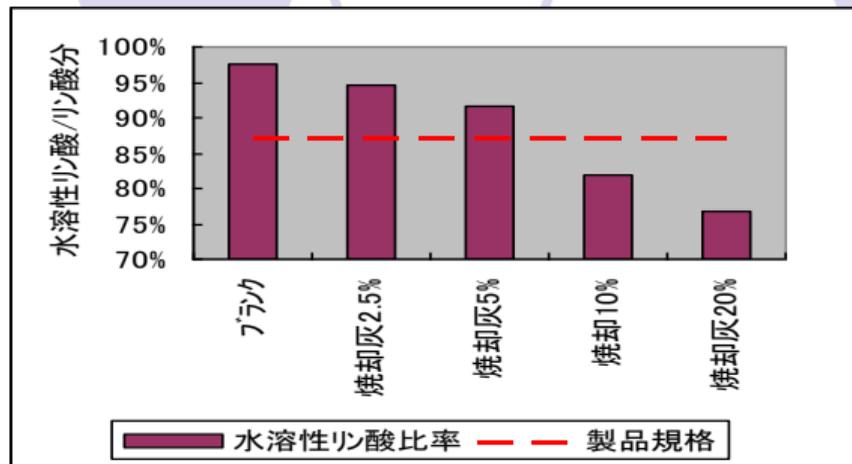


図-7 下水汚泥焼却灰の評価
(燐安の水溶性リン酸成分)

肥料製品規格
水溶性リン酸分保証

鉄、アルミニウム等は
 $(\text{Fe,Al})\text{NH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$
 $(\text{Fe,Al})_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$
 MgNH_4PO_4

等の

水に溶解難い燐酸金属塩形成

鉄、アルミ、マグネシウムは
燐酸に可溶、肥料に移行

焼却灰の使用可能な比率
5%

肥料品質(有害成分)

表-4 焼却灰使用、試作燐安の有害成分の分析例

サンプル名※1		焼却灰5%使用 試作燐安	ブランク粉燐安 焼却灰未使用	肥料取締法	
				化成肥料 公定規格※1	燐安換算※2
SP	%	46.5	46.9		
WP	%	42.6	45.7		
AN	%	18.8	19.1		
Zn	ppm	380	230		
Cu	ppm	65	14		
As	ppm	5	5	20	1280
Cd	ppm	7	7	0.75	48
Ni	ppm	80	80	50	3200
Cr	ppm	140	170	500	32000
Ti	ppm	210	40	200	12800
Hg	ppm	0.01以下	0.01以下	0.5	32
Pb	ppm	0.5以下	0.5以下	30	1920

※1 主成分1%につき含有を許される最大量

※2 燐安主成分(SP:46%、AN18%)に許容値を換算

肥料品質(植物の成長への影響)



写真 焼却灰使用、試作燐安の植害試験結果

表-5 焼却灰の磷酸製造原料としての評価まとめ
(実験室規模の評価試験結果)

評価項目		使用比率限界	阻害要因(物質)	総合評価(計画)
石膏品質	鉛溶出	Pb50mg/Kgの 焼却灰の場合 1~3%以下	鉛	焼却灰要求品質 Pb60ppm以下 使用可能比率 2.5%
	結晶形状	5% (10%は不適)	シリカ	
磷酸プラント性能	濾過性能		Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、 MgO	
肥料品質	成分 水溶性リン酸			

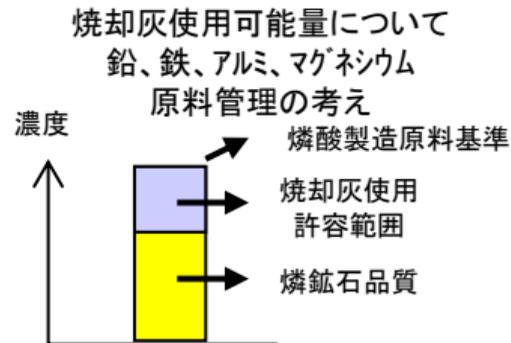
焼却灰の基準と選別

品質基準
Pb 60ppm以下
鉄、アルミ、マグネシウム
約20%
関東圏
処理場5箇所絞込み



焼却灰の使用比率制限

製造及び製品品質の維持
使用中磷鉱石の品質の
許容範囲で焼却灰使用



2. 3. 2. 焼却灰使用の事業化への準備

表-6 事業化の留意点と実施状況

留意事項(抜粋)	実施内容	
プラント実証試験	焼却灰使用実証試験(70t使用、4日間試験)実施	
焼却灰使用設備	貯蔵・計量設備の設置工事(中間処理施設)	
下水処理場との協働	適合処理場の選択	関東圏(5箇所計画、放射性Csのため中断) 愛知県(2箇所計画、平成25年1箇所本格使用、平成26年1箇所使用開始予定)
	出荷体制整備	乾灰出荷設備の設置 品質変動調査(一年間)
	放射性Cs対策	原発事故以降、関東圏焼却灰の計画中断 愛知県焼却灰(放射性Cs不検出)使用
関係先へのアナウンス	省庁、行政	農林水産省、廃棄物関連行政に相談
	製品の顧客	肥料、石膏の顧客の事前了解
産業廃棄物処理体制	産業廃棄物処分業(中間処理施設の設置)取得	



2. 4. 焼却灰の実用運転の状況

焼却灰の使用の運転管理をどのようにして
現在どれくらい使っているか？

焼却灰使用の当面の課題は？

表-7 焼却灰の使用上の品質管理方法

品質管理項目	品質管理の方法
焼却灰の受け入れ管理	受け入れロット(ジェットパック車1台)毎に分析 要求品質 P2O5 20%以上 Pb 80mg/Kg以下 受け入れ分析値にて使用比率調整
受け入れ不可の焼却灰	有害成分 : 千葉県指導要綱不適合品 放射性Cs : 検出 鉛濃度 : 閾値超過
燐鉱石成分との関係	燐鉱石の分析値により使用量制限

愛知県矢作浄化センターの焼却灰使用実績



烧却灰

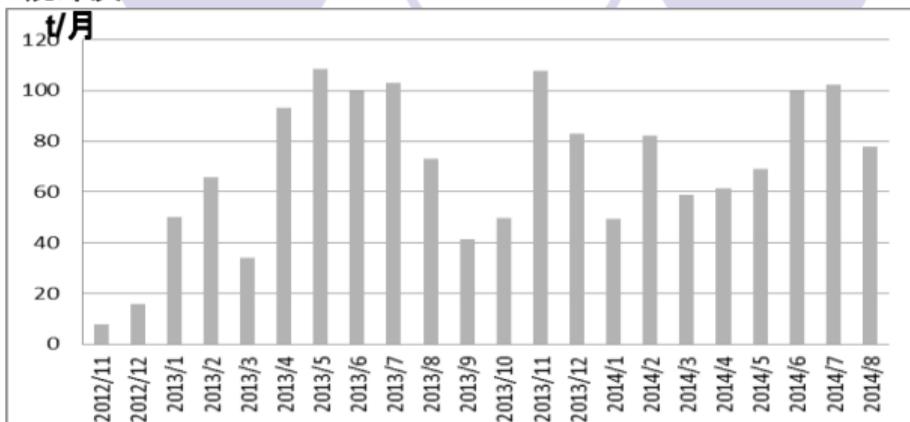


写真 烧却灰の搬入状況

図-8 烧却灰の受入量の実績値

当面の烧却灰増量のための対策

下水処理場との新規契約	①愛知県下水処理場の追加契約 ②関東圏烧却灰の放射性Cs低下待ち
高品質燐鉱石の確保	重金属、金属の少ない燐鉱石の調達



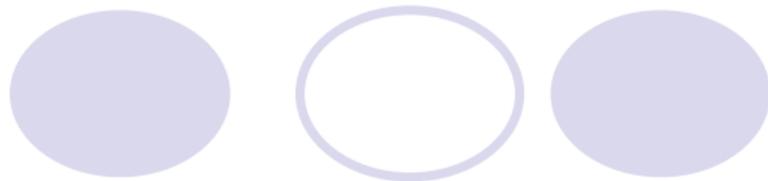
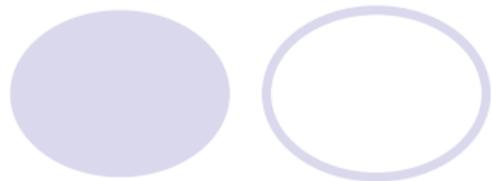
2. 5. 燐酸製造において 焼却灰使用増量のための技術課題

燐酸原料化の制約は
石膏：鉛とシリカ
燐酸液：金属（アルミニウム）

鉛、シリカ、アルミニウムの除去に技術革新が求められる

表-8 焼却灰の重金属・金属の除去の研究事例

焼却灰精製法	アルカリ分解後、リン酸カルシウム析出回収	メウオーターにて技術開発済(コスト低減が課題)
	汚泥焼却法の改良(重金属等分離等)	日本下水道新技術機構で開発研究中
焼却灰抽出リン酸の精製法	酸分解後、回収粗リン酸から、イオン交換・電気透析等にて重金属・金属を分離して、精製磷酸を回収	<ul style="list-style-type: none"> ・農林水産省委託事業にて下水道新技術機構で開発研究 ・岩手県工業技術センターで開発研究
	晶析法にて重金属・金属を分離、精製磷酸を回収	日本磷酸独自に開発研究(コスト低減が課題)



3. 終わりに

私たち 燐酸メーカーのリンリサイクルにおける役割とは何か？

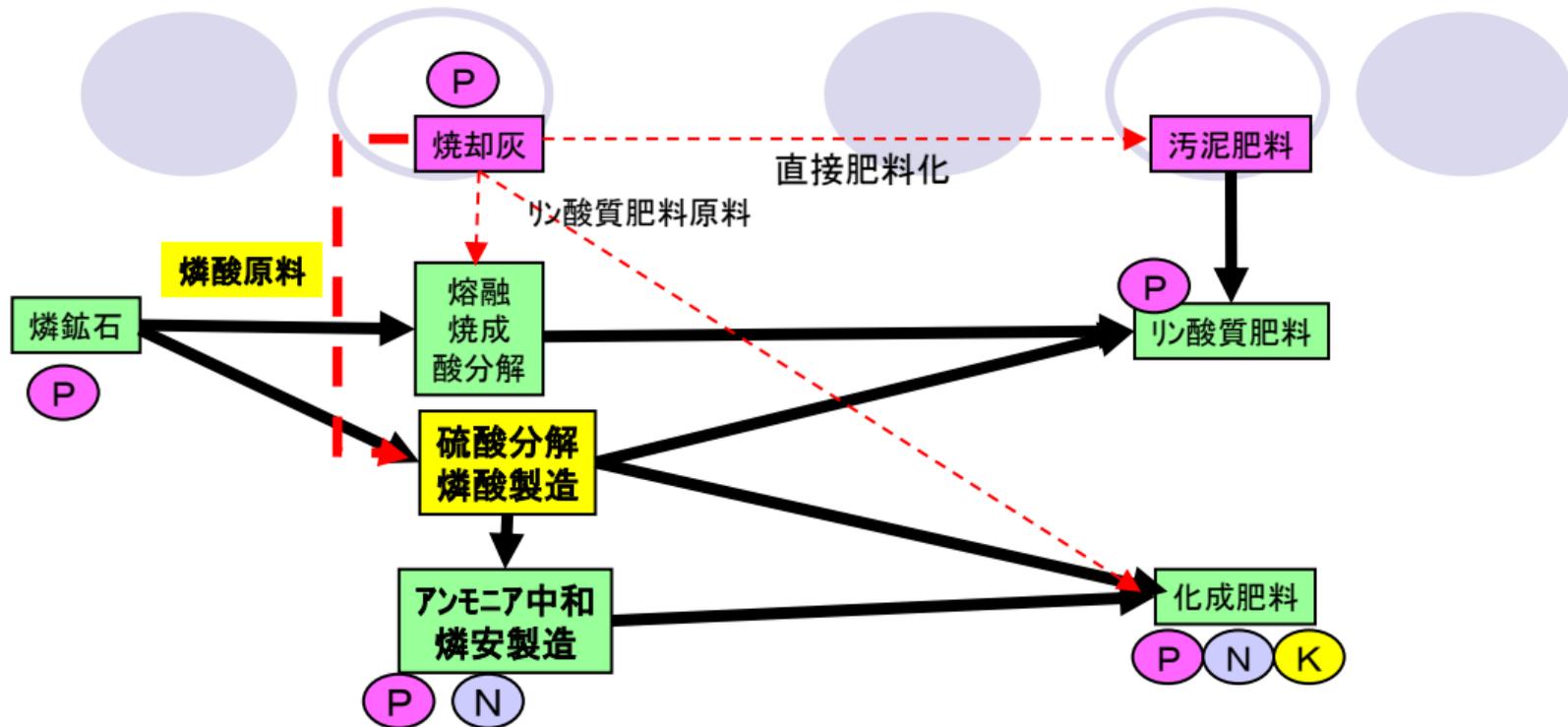
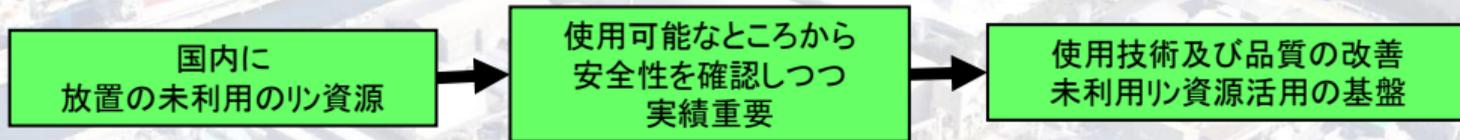


図-9 焼却灰の肥料原料化の目標フロー

磷酸製造メーカーの役割



Take action without delay.

全国に広域流通 資源循環型社会の構築

国内資源の収集
・大都市下水リン

国内の既存肥料設備・流通の活用
・磷酸製造設備
・磷酸関連商品の販売チャンネル



「平成26年度リン資源リサイクル推進功績者表彰」受賞

