

リン回収・再資源化技術

100%輸入に頼るリン資源の枯渇問題を解決する

人間が生きていくうえで不可欠な元素であるリンは、日本ではリン鉱石が採れないため100%輸入に頼っています。しかし近年、高品質なリン鉱石の枯渇が懸念されており、主要産出国では輸出を大幅に規制する動きも見られ、必要なリン資源を安定して確保する必要があります。この問題を解決するため、リンの回収と再資源化に関する研究が盛んに行われています。

東芝は、リン酸イオンの選択的な回収に着目し、リン酸イオンだけを高効率で捕捉する新たな錯体系吸着剤を設計し合成することに成功しました。更にこの技術を用いて、低コストで高いリン吸着性能を持つ有機無機ハイブリッド吸着材を開発しました。

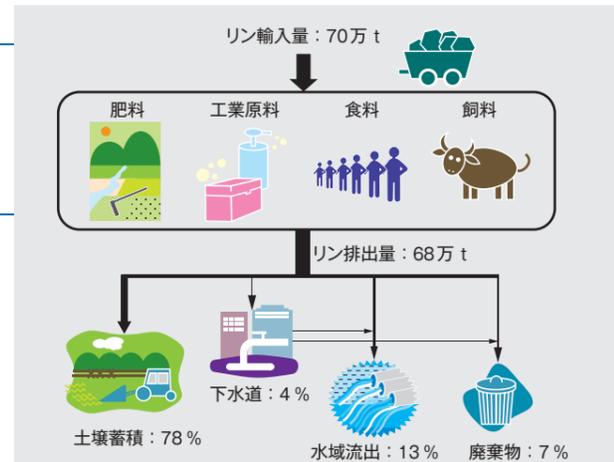


図1. 日本でのリン収支 — 大半が広範囲に分散し、難溶性に変化していることから、再利用が困難な状態となっています。

表1. 排水からのリン回収技術

回収方法	概要	長所	短所
MAP法	凝集沈殿法	排水中のアンモニアを利用可能	炉に窒素酸化物NO _x 発生
HAP法	凝集沈殿法	高付加価値	複雑な調整
鉄電解法	鉄を電解→鉄イオンがリン酸鉄として沈殿	薬剤コストなし	リン酸鉄の用途なし
吸着法*	選択的リン吸着・脱離工程	高純度	高コスト

*リン吸着剤：ジルコニウムフェライト、ジルコニウムメソ構造体

枯渇するリン資源

人間の生命維持に必須なリンは、核酸やリン脂質の材料となるだけでなく、細胞のエネルギー源となる物質を構成する働きをするため、十分な確保が必要な資源です。しかし、リン鉱石が日本ではまったく採れないことから、全量を輸入に頼っています。

リン鉱石の埋蔵量は年々減少しており、主要産出国は輸出を大幅に規制し始めました。既に米国は2001年から、中国は2008年から実質的な輸出禁止措置を行っています。価格も1年で5倍以上に高騰しており、リン資源の枯渇と更なる価格の高騰は、食糧生産にとって危機的状況をもたらします。

日本に輸入されるリン総量は年間70万tであり、肥料、工業原料、食

糧、及び飼料として使用されています(図1)。リンの大部分は土壌に蓄積し、蓄積されたリンは難溶性の状態が存在するため、一般の植物はリンを吸収することができません。また、水域への流出や廃棄物としての排出は大部分が回収されていないのが現状です。

リンの回収・再資源化へ

一方、リンは閉鎖性水域へ流出すると富栄養化を引き起こすため、排水処理の点から、除去方法が実用化されています。排水に含まれるリンを除去する方法として、生物学的脱リン法、凝集沈殿法、吸着法などがあります。

生物学的脱リン法や凝集沈殿法では、安定して低濃度まで除去することが難しい場合があり、汚泥が多量に発生する問題もあります。吸着法では吸着剤

の吸着速度が十分ではなく、処理に多量の吸着剤が必要となります。更に、回収したリンの形態では多くの問題があり、循環再利用の点では検証段階であることから、実用化は進んでいません。

今後、持続可能な社会を築くという観点から、国内でリン資源を十分に確保するために、高純度かつ高付加価値である形態でリン資源を回収し再資源化する技術が求められています。

従来型のリン回収技術と課題

これまで提案されている主なリン回収技術を表1に示します。

もっとも一般的な方法は、凝集沈殿法であるMAP(Magnesium Ammonium Phosphate)法です。これは、排水中に薬液を多量に投入し、リンを結晶化させる方法です。回収して生成した結

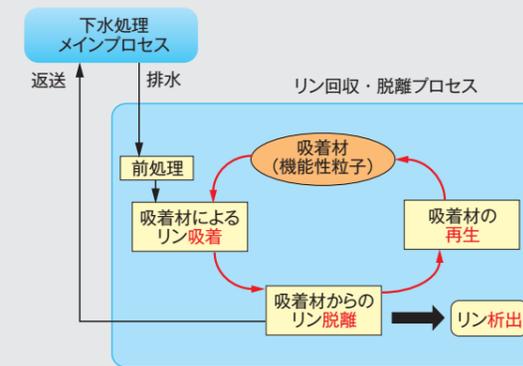


図2. 排水からのリン回収・脱離サイクル — リン資源が集中し回収しやすい下水を対象として、リンの回収と吸着材の再生を行います。

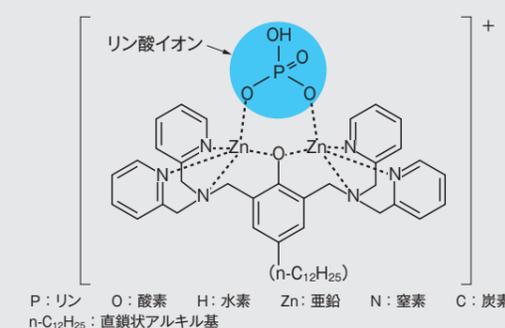


図3. 錯体系リン吸着剤 — リン酸イオンを選択的に吸着することができます。

晶中の重金属濃度は、肥料取締法に基づく規制値を下回り、肥料としての効果も実証されています。

HAP(Hydroxy Apatite)法も同様に、多量の薬液を用いて、リンを徐々に結晶化させる方法です。HAP結晶は高価で広い用途が見込めますが、より複雑な溶液調整が必要なために、効率が低いことが問題です。

鉄電解法は、鉄板を電解してリン酸鉄として析出させる方法です。薬剤が不要ですが、リン酸鉄の用途がなく、しかも必要とされる電力量が膨大であり、大量処理には向きません。

吸着法ではジルコニウム系のリン吸着剤の開発が行われています。吸着剤で排水からリンを選択的に吸着した後、アルカリでリンを脱離するという方法です。しかし、ジルコニウムが高

価であり、処理後に排水性状を調整するための薬液が多く必要になることから、いまだに実用化されていません。

高選択性を持つリン吸着材の開発

東芝は、排水からの低濃度のリン回収を目指して、リン回収・再資源化技術の研究開発を進めています(図2)。高い選択性を持ったリン吸着剤を用いると効率的にリンを捕捉できることから、錯体系の有機吸着剤を分子設計し、図3に示すような新しい有機系リン吸着剤の合成に成功しました。この吸着剤がリン酸イオンを選択性高く捕捉することを確認しました。

更に、有機・無機材料を組み合わせたハイブリッド材を用いた吸着材(機能性粒子)に、高いリン吸着性能があることを発見しました(図4)。この機

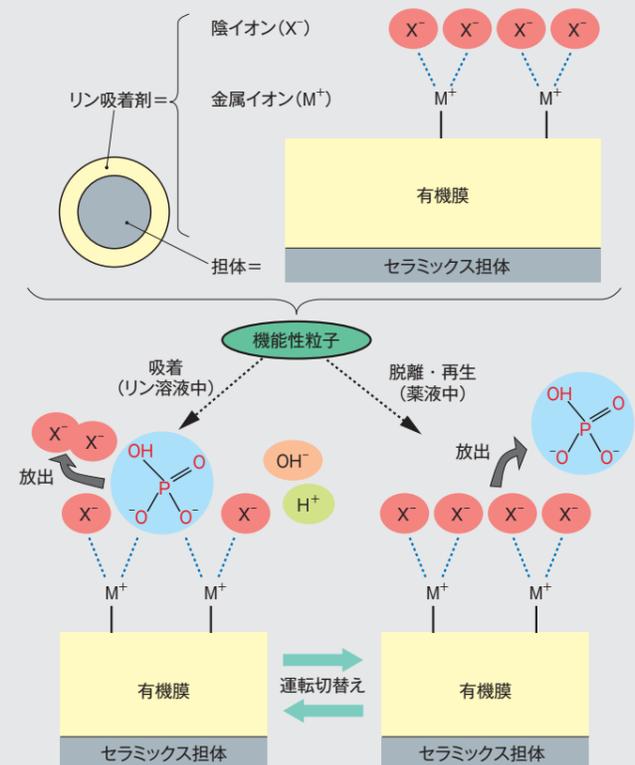


図4. 機能性粒子によるリン酸イオンの反応メカニズム — 有機無機ハイブリッド材により構成される機能性粒子を用いて、リン酸イオンを選択的に吸着、脱離し、機能性粒子を再生します。

能性粒子は前述のジルコニウム系よりもリンに対する選択性が高く、安価に吸着材を合成できます。

今後の展望

水環境問題及び資源枯渇問題の面から、リンの回収・再資源化技術は一刻も早い実用化が切望されています。排出からリンだけをいかに選択性高く回収し、更にそれを再利用できるかが、開発の重要なポイントとなります。

当社は、低コストで高効率なリンの回収・再資源化技術を確立するよう、更に研究開発を加速して、早期実用化を目指します。

河野 龍興

研究開発センター
機能材料ラボラトリー主任研究員