

46 リン (P)

4 6 リン (P)

4 6. 1 マテリアルフロー分析

リンは、生物の遺伝子 DNA の構成要素として必須の元素であり、動植物に多く含まれるので、農作物や食肉、海産物などの食料に豊富に存在する。人体にも、骨や歯の成分であるリン酸カルシウムなどとして 2 番目に多く含まれる元素である。肥料の 3 大要素のひとつでもあり、農産物を始めとする食料増産に必要な化学肥料成分として、従来より不可欠な元素である。しかし、家畜のふん尿や有機質肥料には飼料中の薬剤が含まれる可能性があり、さらに、植物がそれら肥料の栄養素を吸収するには微生物等による化合物への転換が必要でもあり、肥料への使用には限界がある。動物・植物・海産物を通じた自然界で循環しているかのイメージのあるリンは、実は拡散性の高い元素である。

工業的な出発原料はリン鉱石であり、その 9 割はリン酸塩や海鳥ふんが堆積源の海成系リン鉱石である。日本には P₂O₅ を 30%以上含む高鉱がなく、全量輸入に頼っている。しかし、2006 年最大の生産国である中国(30,700 千t、9,200P₂O₅ 千t)は、輸出を制限している。前年まで生産トップであった 2 位のアメリカ(30,100 千t、8,680 P₂O₅ 千t)に至っては、戦略物資化して輸出をしていない。次いで、モロッコ(西サハラ含む:27,000 千t、8,660 P₂O₅ 千t)、ロシア(11,000 千t、4,000 P₂O₅ 千t)の順に生産量が大きい(“2006 Minerals Yearbook”: U.S. Geological Survey, November 2007)。60 年程度の可採鉱石埋蔵量(180~500 億t)があるとされるものの、輸出制限や今後の人口増加、食糧増産に要するリンの必要量や価格上昇を考慮すると、資源対策が必要である。

リン鉱石を主に硫酸で反応させたリン酸を出発原料として、肥料や工業用途に使用されるものが殆どである。リン鉱石の世界消費量の 90%は肥料用、10%程度が飼料用と工業用とされる。日本では約 80%が肥料用で、工業用途が多いことが特徴とされてきた。

リン鉱石は用いないが、原材料にリンを含む鉄鋼業では、鉄鋼特性に有害なリンを製鋼過程において製品から徹底的に除去するため、逆に製鋼スラグ中にリンが濃縮される。それでも濃度は低いものの、年間 14 百万tもの大量に発生するスラグであり、再利用できれば、現在輸入しているリン鉱石分にほぼ匹敵するリン量を賄うことができる。現在は、コンクリート骨材や路盤材等の建設用材料に利用されているに過ぎない。

リンのマテリアルフローは、このようなリン鉱石や肥料のルート、食料や飼料のルート、並びに化学工業や鉄鋼業の工業ルート、の主要 4 フローから成り、広範囲に及ぶ。統一的なデータフローを作成することは容易ではないが、後掲のマテリアルフロー全体と主要部は、東北大学大学院環境科学研究科環境創成計画学講座の研究成果に拠った。

これによると、2006 年国内には総計 800 千tP が新たに供給され、内訳は薬品などの化学工業品が 176 千tと最も多く、次いで漁獲海産物を含む食飼料が 170 千tP、鉄鋼原料なども 170 千tP で多い。リン酸質肥料の形での輸入も 160 千tP あり、リン鉱石としては 103 千tP であった。鉱石や化学品からはその 81%に当たる 225 千tP が肥料生産に使用され、最も多い生産用途となっている。さらに輸入肥料分と併せると、国内に入ったリン量の約半分に当たる 384 千tP が肥料に消費されたことになる。これら肥料成分のリンの多くは農地などの土壤に撒かれ、一部には食飼料と家畜を通して循環される分もあるが、差し引きすると使用された肥料分がそのまま蓄積されていくとみられる。我々人体には、食料としてリン鉱石輸入分に相当する 103 千tP が利用され、多くはし尿ふん尿や食料廃棄物等として拡散し、僅かに 14 千tP が肥料として再利用されるに過ぎないと考えられる。リン酸やリン酸塩、リン化合物などの薬品を始めとする多種多様な用途のある化学工業へは 57 千tP に止まる。他方、鉄鉱石などの原料からも鉄鋼業等へ 120 千tP が投入され、このうち前述の通り、製鋼スラグへは 114 千tP が含まれることになる。さらに、別途検討されている下水し尿汚泥からの人工リン鉱石としての回収ルートと共に、これらの再資源化が実現すれば、現在の国内年間使用量が賄えるリン量となり得る。

リン鉱石と、その主用途であるリン酸、及びリン酸質肥料の、最近 5 年間の輸入量、並びに国内生産実績等を表 1～表 3 に示した。

表1 2002～2006肥料年度輸入通関実績（単位：千t）

輸入品目 (単位：千t)	2002 肥料年度	2003 肥料年度	2004 肥料年度	2005 肥料年度	2006 肥料年度	2006 年度 (P換算量)
リン鉱石(実数)	821	751	841	804	739	70
リン酸液(P ₂ O ₅ 換算量)	6	7	4	4	10	4
リン系肥料5種 ¹⁾ 計(実数)	960	908	1,066	954	925	126

1)5種：燐安、過燐酸石灰、重過石、溶成燐肥、化成肥料

(出典：表 1～表 3 いずれも日本肥料アンモニア協会。肥料年度は 7 月～翌年 6 月。ここでのリン鉱石中の P₂O₅ 算出濃度は 21.5%。後掲マテリアルフロー中の同算出濃度は 30%。実数はほぼ同量であるが、算出リン P 量に相違あり。次頁記述参照。出典判断に拠る)

表2 2002～2006肥料年度リン酸液需給実績（単位：千t）

輸入品目 (単位：千t)		2002 肥料年度	2003 肥料年度	2004 肥料年度	2005 肥料年度	2006 肥料年度
生産	(P ₂ O ₅ 換算量)	174	179	187	176	169
	(P換算量)	76	78	82	77	74
肥料用	(P ₂ O ₅ 換算量)	122	125	134	128	126
	(P換算量)	53	54	58	56	55
工業用	(P ₂ O ₅ 換算量)	62	63	59	51	50
	(P換算量)	27	27	26	22	22

表3 2002～2006肥料年度リン酸質肥料²⁾生産・出荷実績（単位：千t）

実績 (単位：千t)	2002 年度	2003 年度	2004 年度	2005 年度	2006 年度		
	(実数)	(実数)	(実数)	(実数)	(実数)	P ₂ O ₅ 換算	P換算
生産	2,825	2,787	2,763	2,680	2,583	307	134
出荷	2,573	2,583	2,493	2,398	2,390	275	120

なお、リン鉱石 3tからリン酸液 1t前後が造られるので、鉱石の P₂O₅ 濃度(P 濃度)は 33% (14%)程度である。表 1～表 2 からの生産量／輸入量の単純計算では 21～24%P₂O₅(9～10% P)になるが、実際にはリン酸以外のリン化合物も製造されるためである。

リン鉱石から造られるリン酸液(湿式)の主要メーカーには 4 社あり、肥料用を中心とした 1、2 位の日本燐酸、セントラル硝子と、工業用途主体の東洋燐酸、東ソーである。湿式リン酸から造られる大量の肥料用燐安(リン酸アンモニウム)の主要メーカーも、日本燐酸とセントラル硝子である。また、窒素やカリウムとの複合肥料である化成肥料系メーカーには、三菱化学アグリ、コープケミカル、チッソ旭肥料、セントラル合同肥料、日産アグリ、多木化学、片倉チッソカリ、三井東圧肥料など多数がある。

リン鉱石から造られる湿式リン酸液を精製したリン酸は、工業用途にも使用される。中国ほか海外でリン鉱石から造られたリン単体の黄リンを輸入精製したものを出発原料とした、乾式リン酸やリン化合物の多くは工業用途に用いられる。乾式リン酸メーカーには日本化学工業、ラサ工業がある。湿式リン酸と共に、工業無機薬品、医薬品、食品添加剤等様々な用途に用いられる。

りん及びりん化合物の生産出荷実績を表 4 に示した。

表4 りん及びりん化合物の生産出荷実績 (単位:千t)

りん及びりん化合物		2002年	2003年	2004年	2005年	2006年
生産		132.9	141.1	137.0	127.9	119.7
出荷		132.8	143.2	134.5	127.3	118.8
(出荷内訳)	りん酸	78.2	86.3	94.4	88.0	79.1
	塩化りん	31.6	33.7	16.4	15.8	16.3
	正りん酸塩	13.5	14.7	14.9	14.5	14.4
	その他の結合りん酸塩(除・トリポリりん酸塩)	5.4	4.9	5.0	5.5	5.5
	トリポリりん酸ナトリウム	4.0	3.5	3.7	3.4	3.2
	赤りん	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2

(出典:「無機薬品の実績と見通し」日本無機薬品協会)

りん酸以外の工業用りん化合物で生産量が多いものは、オキシ塩化りんや三塩化りん、次いでりん酸カルシウムやりん酸ナトリウムなどの正りん酸塩である。りん酸及びこれらりん二次製品は、金属表面処理液や医薬、農薬、繊維染色、食品・醗酵、污泥処理、樹脂の可塑剤や安定剤、難燃剤、洗剤など多方面に用いられる。

精製黄りんからはりん二次製品以外にも、安定な同素体である取り扱い容易な赤りんや、非鉄伸銅用途のりん含有地金が製造される。

最近5年間の黄りん輸入量や赤りん生産量、用途別出荷量を表5に挙げた。

表5 黄りんの輸入量と赤りん生産量 (2002年～2006年、単位:t)

フロー	品名または用途	2002年	2003年	2004年	2005年	2006年
輸入量	黄りん	28,729	31,737	31,325	31,659	31,253
国内生産	赤りん(普通純度)	125	134	199	203	224
	赤りん(高純度)	6~7	7~8	5~6	5~6	7
	赤りん(合計)	138	125	192	203	194
国内出荷	マッチ側薬	9	9	14	14	14
	伸銅(青銅・脱酸)	16	11	22	20	20
	その他医薬・農薬等	113	105	156	169	160

[出典:前出、及び「金属時評(りん)」No.1979(2006)。2006年高純度赤りんは「工業レアメタル」No.123(2007, "Ga"・"GaAs, GaP, InP"項)より日本メタル経済研究所推定]

赤りんを精製した高純度赤りんは、Ga や In に再び黄りん(白りん)の形で拡散させる化合物半導体材料とされるので、少量ながら産業上重要である。2006年 GaP 用に約 5.5t、InP 用に約 1.5t の需要とみられる。

その9割以上を占めるりん銅地金(15%P, 8%P)やりん鉄地金(20%P)、或いはりんニッケル地金(20%P)やりん錫地金(5%P)のりん含有地金に、りん銅ろう材料(BCuP-2, 7%P)を加えた2006年度国内販売量は2,932t(437.7tP)であった。前年度より9%近い伸びを示した。なお、りん錫地金には赤りんが添加される(上記のうち0.6tP程度)が、後掲国内フローには黄りんからのフローに含めた。

製造に多量の電力を要する黄りんはすべて輸入され、精製黄りんは日本化学工業や燐化学工業などにより、赤りんは燐化学工業、高純度赤りんがラサ工業などにより製造されている。りん銅などりん含有地金関連メーカーは大阪合金工業所1社であり、化合物半導体材料メーカーにはりん化ガリウム(GaP)の古河電子と住友金属鉱山、りん化インジウム(InP)の日鉱金属と住友電工がある。

鉄鋼製品に有害なリンは、製鋼過程で 0.01%P 濃度にまで徹底的に除去されるため、製鋼スラグ(転炉と電炉スラグ)に濃縮することになる。この製鋼工程から副産物として生成される製鋼スラグは、新日本製鉄、JFE、住友金属、神戸製鋼、日新製鋼など大手鉄鋼メーカーから主に産出される。粗鋼生産量に対して 12%程度のスラグが生成し、これらは道路材料やセメントほかの土木建設用材料などに利用されているが、リンを必要とするリサイクル原料目的の再利用ではないので、リン自体は廃棄されていることに等しい。

最近 5 年間の製鋼スラグの生成量と利用量推移を表 6 に示した。

表6 国内粗鋼生産量と製鋼スラグの生成量、利用量、再利用量の推移(単位:千t)

年度	2002 年度	2003 年度	2004 年度	2005 年度	2006 年度	
粗鋼生産量	109,786	110,997	112,897	112,706	117,745	
製鋼スラグ	生成量	12,168	12,302	12,916	13,427	13,865
	総出荷量	15,161	15,297	15,468	16,874	17,104
	新利用料	12,682	12,634	13,018	14,580	14,806
	埋め立て等	361	374	385	317	342
	再利用量	2,118	2,289	2,064	1,977	1,956

(出典: 鐵鋼スラグ協会)

4.6.2 リサイクルの現状と評価

末尾掲載のマテリアルフロー図から、リンとしてリサイクルされている量は、食飼料ルートとリン酸肥料・リン鉱石・化学工業ルートのリン成分を出発源とした 41 千tP 量に、鉄鋼ルートの鉄スクラップリサイクル原料分 4 千tP 量を加えた量である。これは国内への 2006 年投入全リン量 800 千tP の約 6%に相当する。

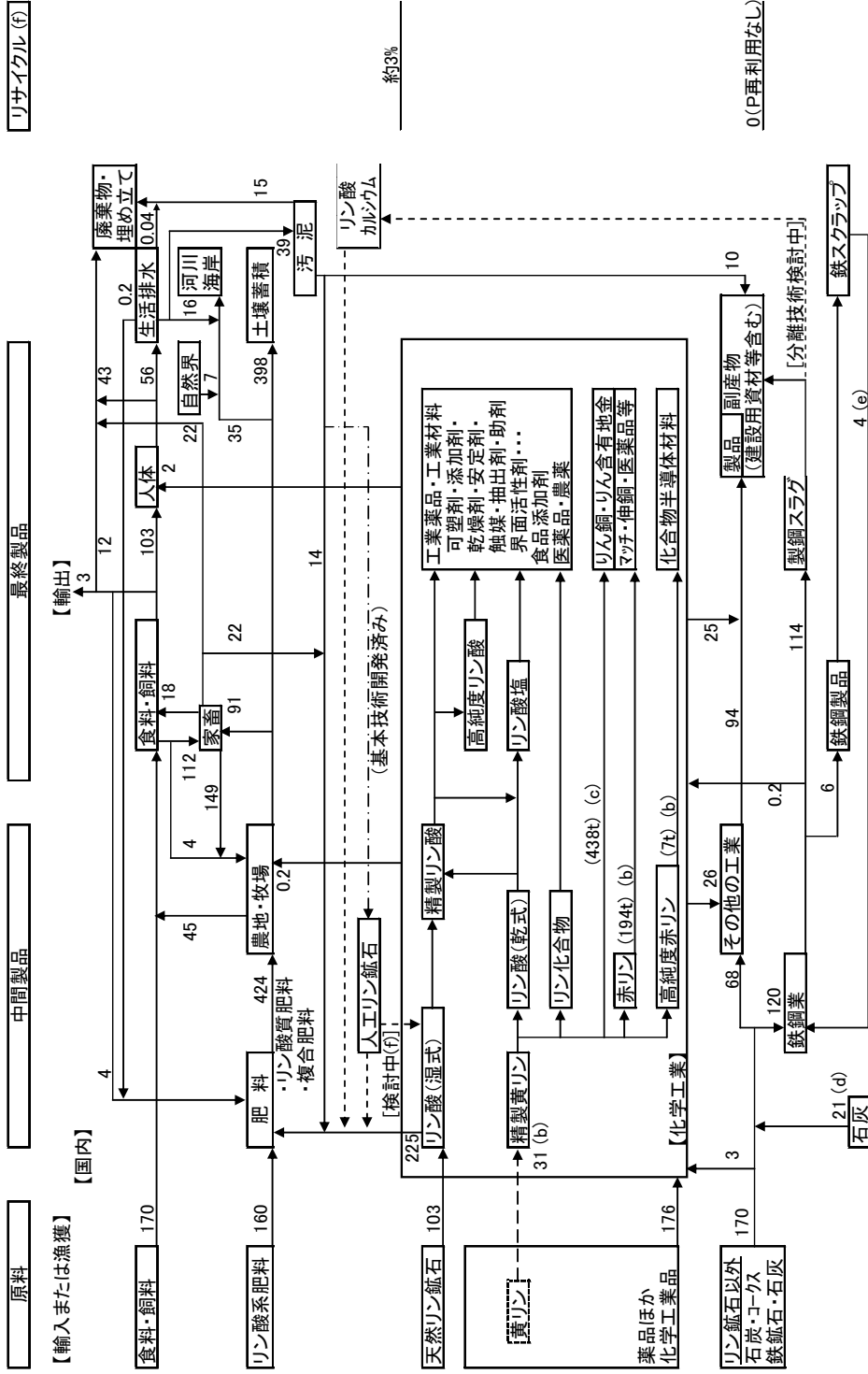
鉄鋼ルートにおいて、製鋼過程で生成する製鋼スラグが、路盤材やコンクリート材料として利用されており、再利用として考えると 14%に相当する。また、食飼料や肥料ルート末端の生活排水から生じる汚泥の一部も同材料に利用され、製鋼スラグ分と併せると新規供給リン量の約 16%に当たる。しかしながら、これらは構造材料としての利用であって、リンを必要とするいわゆるリサイクルではない。

現在、製鋼スラグに存在するリン酸カルシウムを分離回収する検討がなされており、製鋼スラグがリン用途へリサイクル利用されると仮定すると、年間輸入リン鉱石量を上回る 114 千tP 量を賄うことができる。他方、生活排水(し尿ふん尿)により生成する汚泥(39 千tP 量)からの人工リン鉱石としての回収再利用プロジェクトも、コンソーシアムで検討されており、製鋼スラグ分と併せると、2006 年輸入リン鉱石の 1.5 倍を代替できる量に相当するリン量をリサイクル資源化できることになる。

従って、現在はリンとしてのリサイクル率は、僅か 6%未満に止まると考えられるが、今後の技術開発によって、リサイクル再資源化が進められる見込みである。

2006年ベース
量の単位:千tP

リン(P)



出典
無印: 横山一代、久保裕也、森一広、岡田英彦、竹内秀次、長坂徹也(東北大学大学院環境科学研究科)「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 (2006) No.11
及び同フロア数値改訂版(横山、久保: 同大学院/2007)、並びに「食料需給表(農林水産省)・財務省貿易統計より日本メタル経済研究所推定
(b): 「無機薬品の実績と見通し(平成19年度版)」日本無機薬品協会
(c): (2006年度)株式会社 大阪金工業所 (d): 資源エネルギー庁統計(「資源エネルギー」-「非金属鉱物」)
(e): 「平成18年 鉄鋼・非鉄金属、金属製品統計年報」経済産業省 (f): 大竹久夫「リン資源の回収とリサイクル」大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻

リサイクルの現状

リン(P)

主な応用製品	利用形態	使用済みの存在形態		リサイクル形態		リサイクルの現状 評価(A~G) (注③)	備考 (注④)
		形態	量(注①) (千tP)	リサイクルの実態	リサイクルの サイクル(注②)		
食料	農作物 肉・油脂類 海産物	生活排水 し尿・ふん尿 コンポスト	60	肥料 路盤材等	1~3年	17	}
			43		2~5年	10	
化学工業製品	肥料・飼料 成分	農作物・肉類 土壌蓄積 河川流出・埋立	203	肥料・コンポスト 蓄積と河川流出 なし	1~5年	30	}
			398			~0	
道路・建設資材	製鋼スラグ成分	道路、構造物	114	道路・建設用資材	不明	0(Pとして) (鉄鋼材料 では15-25)	A,B,C,D G

注 ①の量の単位:

()は使用量純分t
その他は発生量純分t

②サイクル:

()内は推定耐用年数
その他は実リサイクル年数

③現状評価

- A. 応用製品が消耗品である
- B. 添加物として使用されている
- C. リサイクルの流通システムがない
- D. 効果的なりサイクル技術がない
- E. 経済性がない
- F. 需要開発が十分にされていない
- G. その他

④リサイクルのボトルネック

と、解決の難易度
毒性、保管の危険性の有無等