



特集記事・6

鉄鋼研究を取り巻く最近10年の歩み

製鋼スラグがリン資源のサステナビリティに貢献する

Possible Contribution of Steelmaking Slag to Sustainability of Phosphorus Resource

東北大学
未来科学技術共同開発センター
特任助教

Andrey Stephan Siahann

東北大学
未来科学技術共同開発センター
准教授

石原真吾
Shingo Ishihara

東北大学
未来科学技術共同開発センター
学術研究員

岩鼻亮太
Ryota Iwahana

東北大学
未来科学技術共同開発センター
特任教授

柏谷悦章
Yoshiaki Kashiwaya

東北大学
未来科学技術共同開発センター
シニアリサーチフェロー

佐々木康
Yasushi Sasaki

東北大学
未来科学技術共同開発センター
教授

長坂徹也
Tetsuya Nagasaka

はじめに

1.1 工業分野におけるリンの重要性

リンは高級鋼製品にとっては天敵とも言える不純物元素であり、溶鉄の脱リンは鉄鋼製錬プロセスでは不可欠な工程である。溶鉄からスラグ中に酸化除去されたリンは、もはや元素としての存在価値は失われる。他方、リンは農業や化学分野では極めて重要な元素であり、その確保は後述するように先進国では喫緊の課題である。この典型的なリンの二面性は、著者らのこれまでの研究活動における偉大な動機である。スラグ中のリンを再資源化しようという試みは古くから行われてきたが、尾野ら¹⁾、塩見ら²⁾、Suito and Tokuda³⁾の研究例はいずれもわが国発であり、優れた先駆的好例として著者らは常に深い敬意を抱いている。

リンは肥料の三大要素の一つとして農業にとって欠かせない元素であり、多くの人にはリンは肥料として認識されている。しかし実際には、図1に示すように電子部品（半導体や電池材）、自動車（鋼板表面処理液等）、医薬品、食品（酸化防止剤や乳化剤）、プラスチック（難燃剤や安定剤）など様々な日用品や工業分野のほぼ全域において用いられており、我々の生活にとって非常に重要な役割を担っている元素であることはあまり知られていない¹⁾。

特に半導体や先進医薬品産業などの高度技術を必要とする産業分野においてはAlやFeなどの不純物がppmレベル以下に制御された高純度リン酸や化合物が必要とされ、それらは黄

リンがなければ生産できない（一般に諸外国では黄リンではなく白リンと呼ばれているが、ここでは黄リンと称する）。このようにリンは農業や工業にとってなくてはならない重要な元素であるが、日本ではリンの全量を輸入に依存している。現在の日本の工業用の黄リンの需要量は年間約2万トン超と肥料用リン原料の5分の1以下と少ないものの^{5,6)}、特に工業分野における黄リンの役割は他の元素では代替不可能なため、その供給が止まれば多くの産業が甚大な損害を被ることになる。最近の中国のレアアースの輸出制限から分かるように、日本において黄リン供給に支障をきたせば多くの産業の存亡にかかわる致命的な問題となる。

日本にリン鉱石は存在しないが、製鋼スラグ（特に脱リンスラグ）や下水汚泥中には現在必要としている黄リン需要量を大きく上回るリンが存在している⁵⁾。従って、今後直面する黄リン供給危機問題に対応するため、これまで未使用のリン二次資源を有効に利用して黄リンを製造するプロセスの開発が急務となっている。

2 日本が抱える黄リン供給の不安定性

黄リンは工業分野において重要な役割を担っているが、世界の黄リン生産において (1) 原料となる良質リン鉱石の枯渇化の進行、および (2) 黄リンの生産国が4カ国（米国、中国、カザフ、ベトナム）に限られている事による黄リン供給システムの不安定化の2つの問題がある。2017年には世界で2億

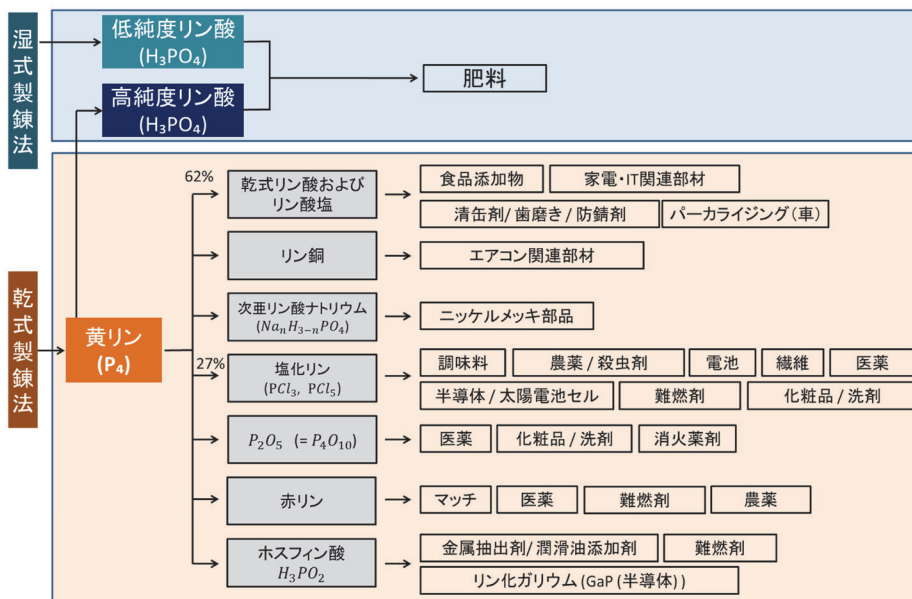


図1 黄リンから作られる様々な工業製品 (Online version in color.)

6300万トンのリン鉱石が産出された。その産出の内訳は、中国が53%、米国が11%、モロッコが10%であり、上位3カ国で75%もの産出量を占めている。このため日本やEUなどリン資源を持たない国は必要とするリンの全量を輸入している状況にある^{7,9)}。

リンの採掘量は、2030年頃には経済的に見合う採掘可能なリン鉱山が減少し、リン鉱石生産量は頭打ちとなりその後急速に減少すると予測されている。リン資源の枯渇化問題は食料危機に直結し、CO₂問題に匹敵する人類全体の問題のため様々な面から検討が進められているが、日本ではその深刻さはまだあまり認識されていない^{4,8-10)}。

リン資源枯渇が深刻化して来るなかで、近年これまで存在していなかった新たなリン資源問題が出現した。現在、リン鉱石由来のリンの80%以上が農業、主に肥料として利用されており、工業用途に向けられているのは20%未満であるため、農業と工業分野間でリン資源を巡る競争は限定的となっていた。しかし近年、電気自動車用の正極材としてリン酸鉄リチウム (LFP) の使用が急増し、それに伴いリンの需要が大幅に増加しつつあり⁴⁾、今後の人口増大に対応する食料の確保に不可欠な肥料生産のためのリンの供給に重大なリスクをもたらす恐れがある。このリスクを軽減するためには、リン鉱石使用の低減、特に工業利用のための代替リン源を有効に活用することが不可欠となってくる。

経済的に採掘可能なリン鉱石量減少の予測を受け中国や米国はすでに内需最優先の政策を取っており、米国はリン鉱石の国外輸出を停止している。リン鉱石の枯渇化が進めばリン肥料だけでなく黄リンの生産量を維持することはできなくな

り、黄リン供給の大きなリスクに直面することになる。

黄リンに関してはすでに述べた (1) リン鉱石の枯渇化の懸念だけでなく、(2) 黄リンを製造することのできる国が限られている問題がある。黄リンは電気炉を用い約1500°Cでの高温熱炭素還元により生産されるが、黄リン1トンあたり約14MWhもの電力を消費する。そのため電気料金が安価な国でなければ黄リンを生産することはできない。また副産物として黄リン1tの生産につき約10tもの大量のスラグが発生する。さらに低品位リン鉱石にはCd、Th等の有害重金属や天然放射性物質を含むものが多く、これら有害物質はスラグ中に濃縮する。そのため環境規制が厳重な国においては有害物質を含むスラグ処理が出来ないため黄リン生産はできず、これらの条件に対応できる4カ国のみで黄リン生産が行われている⁶⁾。図2に日本の黄リン輸入相手国の年度変化を示す。

図2に示すように2024年度では日本は黄リン輸入量のほぼ全量をベトナム1国に依存しており、今後もこの状況が続くと予想されている。2008年までは中国からの輸入が主であったが、2008年のリン鉱山・精錬工場が集中する四川省の大地震により、中国からの黄リン輸入量は激減した。この輸入量激減はリンショックとよばれ、黄リンの輸入を一国に大きく依存する危険性を明らかにした。リンショック以降、農業用のリンの輸入は大幅に減ったが、工業用のリンの輸入は減少せず、その後はむしろ増大している。このことは工業用のリンが日本産業にとってなくてはならないものであることを如実に示している。

1996年に米国が黄リンを戦略物資に指定し、輸出を禁止したことを受けて、他の生産国も輸出規制を強化し、その結果、国際

市場に流通する黄リンはわずか180万トンにとどまり、各国間においてこの180万トンの黄リンを獲得する競争が激化している。

日本と同様にリン供給の問題を抱えるEUは、EU経済にとって極めて重要とみなされる物質 (Critical Raw Material) のリストに2014年度にリン鉱石を、2017年度に黄リンを加えた¹¹⁾。日本において黄リンの安定供給を維持していくためには、可能な限り他国への依存度を下げ、黄リンの自給自足体制を確立していくことが必要である。既に述べたように日本にリンの一次資源は存在しない。しかし、次に述べるように国内にはこれまで使用されていないリンの二次資源が存在している。

黄リンの安定的確保は日本産業の存亡にかかわる重要課題であるが、EUでの危機意識からも分かるように黄リンの供給問題は日本だけの問題にとどまらない世界的な広がりを持つ大きな問題である。日本は世界で7番目のリンの消費国かつ高度

工業国であり、リン鉱石を用いない省エネルギーかつ低環境負荷の黄リン製造プロセス、可能な限りリンの消費を減らす技術やリンの二次資源回収の技術開発を促進し、その技術を世界に広めリン鉱石資源の消費を抑えていくことが求められている。

3 国内の二次リン資源

図3に Matsubae ら¹²⁾ が求めた2014年における日本国内のリンのマテリアルフロー結果の一部を編集した図を示した。現時点で数値は若干変化しているが基本的には需給構造は変わっていない。

日本は必要とするリンをリン製品や肥料原料の他、食品や鉱物資源等の形ですべて輸入に依存しているが、その多くが最終的には水中や土壌中へと分散して希薄化し、そこからの

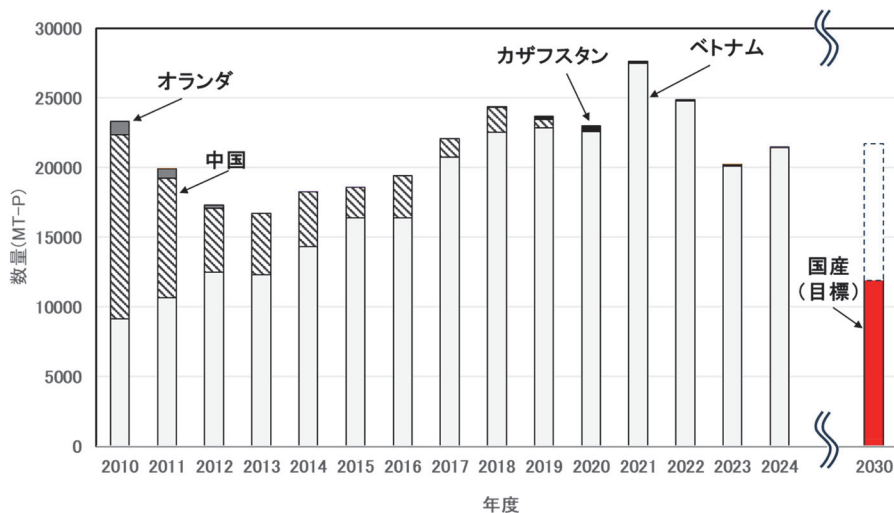


図2 日本における黄リンの輸入先の年度による変化 (文献5) のデータに独自調査結果を加筆 (Online version in color.)

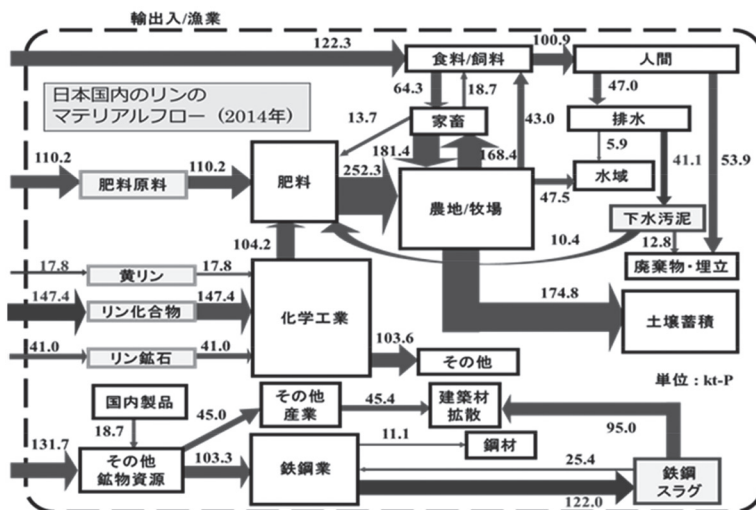


図3 日本国内のリンのマテリアルフロー。単位はkt-P

リン回収はもはや期待出来ない。一方、図に示すように鉄鋼業において製鋼工程で排出されるスラグに約12万トン、下水排水から下水汚泥に約4万トンのリンが蓄積している。すなわち、製鋼スラグ（特に脱リンスラグ）や下水汚泥にはリンが濃縮し、そのリン含有量は輸入している黄リンやリン化合物中に含まれるリン分に匹敵する16万トンに及ぶ。これらはリン鉱石を産出しない日本において非常に重要なリン資源となり得ることを示している。下水汚泥中のリンは日本やEUにおいても回収も試みられており、スイスやドイツなどの一部の州では条例により下水汚泥からのリンの回収が義務づけられている。また、オーストリアやスウェーデンにおいても同じ動きが広まりつつある。

しかしながら、下水汚泥にはCdやPbなどの重金属が含まれていることも多く、リン回収の障害となっている。また、下水処理場は自治体毎に分散しており、汚泥からのリン回収は地域農業への肥料提供など地産地消型としては効果的であるが、分散している下水処理場は小規模なため経済効率を高めるための収大規模処理プラントの建設は困難でリン回収の採算性が悪く、経済的に見合わないため下水汚泥からのリン回収はまだ広く普及するには至っていない。

図4に2028年度の主な鉄鋼生産国の粗鋼生産量、その時発生する製鋼スラグ中のリンの量、および黄リン消費量を示した。どの国においても製鋼スラグ中のリンの量は黄リン消費量以上存在していることがわかる。つまり、製鋼スラグはもう一つのリンの国内二次資源となりうることを示している。実際、アジア圏における鉄鉱石に随伴するリンのフロー量は、リン鉱石としてのリンのフロー量と同等もしくはそれ以上の規模に上ることが指摘されている¹³⁾。さらに製鋼スラグは各地に広く分散している下水処理場とは異なり、数か所

の製鉄所に集中して大量に発生し、重金属等の有害物質も含まれていない大きな利点がある。また、現在枯渇傾向にある低リン鉄鉱石に代わり、廉価で莫大な賦存量があるリン濃度が0.15%以上の高リン鉄鉱石が豪州にあり、日本においてこの高リン鉄鉱石を効果的に使用する技術開発が進められつつある。高リン鉄鉱石の利用が技術的に可能となり本格化すればスラグ中のリン分がさらに増加することが見込まれ、リンの二次資源としての製鋼スラグの利用価値は今後更に高まると思われ非常に有望である。しかし、製鋼スラグからの工業的規模でのリン回収はこれまで全く行われていない。

もう一つのリンの国内二次資源である黄リンの自給自足体制を進めていく上で障害の一つであったリンの一次資源が国内に存在しない点は、製鋼スラグおよび下水汚泥に含まれる未回収リン分が毎年16万トンも発生しており、日本が必要とする黄リン量（年間約2万トン）に十分対応できる。しかしながら、もう一つの問題点である電力コストおよび厳しい環境規制を考えたとき、現行の電気炉法の改良程度では対応できず、従来法とは全く異なる新たな黄リン製造法を開発する必要がある。

4 下水汚泥からの黄リン製造

黄リンを製造する現在の方法は、リン鉱石を電気アーク炉（EAF）で還元するプロセスに基づいているが、プロセスの省エネルギー化と低環境負荷を目指して、リン鉱石を用いずに二次資源から黄リンを製造するプロセス開発の検討が行われてきた。たとえば、1999年に中畑ら¹⁴⁾は、電気抵抗炉を使用して下水汚泥焼却灰から黄リンを製造している。EUでは、将来生じるであろうリンの供給危機に対応するためリン輸入からの自立を目指し2010年頃から、下水汚泥から黄リンを

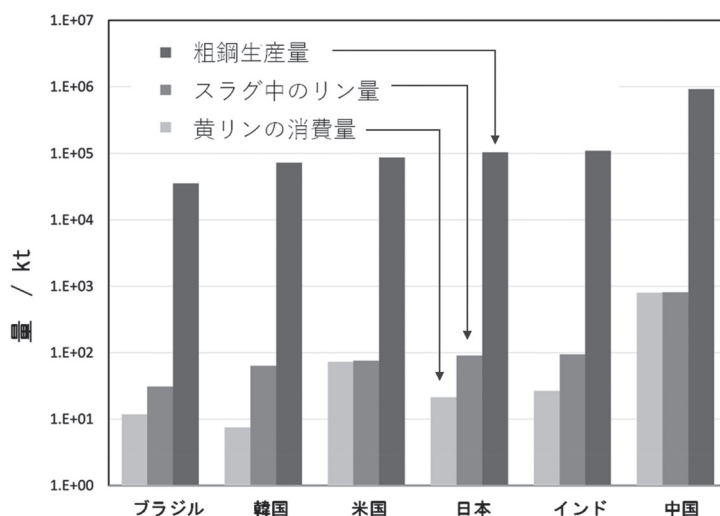


図4 主な鉄鋼生産国における2018年度における粗鋼生産量、スラグ中のリン分、および黄リンの消費量

製造を目的として、InduCube、RecoPhos、FastPhosなどのいくつかのプロセスを改良しながら順次開発が進められてきた¹⁵⁻¹⁷⁾。最新プロセスであるFlashPhosは、2028年に商業規模の黄リン生産を開始する予定で、欧州の現在の黄リン需要8万トンの半分を賄うと見込まれている。しかし、これらの方法ではリン鉱石を使用しないメリットはあるが、下水汚泥を1400~1500°C (FlashPhosはこれを超えている可能性もある)の温度に加熱する必要があり、従来のEAFプロセスと同様に多大なエネルギーコストがかかるだけでなく、さらに、下水汚泥焼却灰中の有害重金属は残留副産物中に濃縮されるため、その後の廃棄物処理に大きな負担が生じる。これらのことを考えると、FlashPhosはまだ改良する余地があり、エネルギー消費量が少なく環境への影響が少ないプロセスを開発するためのさらなる研究開発が必要になると思われる。

5 粗リン酸からの黄リン製造

黄リンは歴史的に最初はリン酸から作られていた。1770年にScheeleとGahnにより、リン酸と木炭を混ぜそれをルツボに入れ加熱することにより製造された(ここではレトルト法と呼ぶ)¹⁸⁾。この方法は1888年に電気炉法が出現するまで行われていた。レトルト法は原料を充填したルツボを加熱して黄リンを回収した後、新しいルツボと入れ替えるバッチ式であった。そのため生産効率が低く、連続操業が可能な電気炉法に取って代わられた。

現在、リンの二次資源からリンを回収する主な技術は湿式法であり、主にリン酸として回収されている。多くの工業国においてリン鉱石は産出しないが、リンの二次資源は存在しており、これら二次資源由来のリン酸から黄リンを製造するプロセスを開発すれば、持続可能なリンサイクルを確立することが可能となる。

熱力学的検討により、リン酸の熱炭素還元において反応温度が1000°C以上であれば可能であることに基づいて、著者らはリン酸の熱炭素還元について種々な条件で実験を行い、リン酸を原料として黄リンを連続的に生産するプロセス(RinPhosプロセス)を開発した^{19,20)}。プロセスの概略図を図5に示した。

このシステムでは、1000°C以上の温度に維持された炭素充填層の上部に、リン酸の微小液滴を一定の間隔で連続的に導入する。ここで、リン酸は活性炭やコークスなどの加熱された炭素材料の表面で熱分解し、ガス状の P_4O_{10} と H_2O を生成する。生成した P_4O_{10} ガスは炭素充填層を通過しながら、炭素によってリンガス(P_4)に還元される。生成リンガスは充填層をさらに下降し、下部の低温部で P_4 の飽和蒸気圧温度に達し液状黄リンの液滴に凝縮する。凝縮した黄リン液滴は充填層内で合体して大きくなり下方に流下し、最終的に約

70°Cに保たれた温水貯留槽で液体黄リンとして回収する。

本プロセスは、(1) 約1,000°Cで操業するため、従来の電気炉(EAF)法(1,500°C)に比べてエネルギー消費量が大幅に低減する。(2) EAF法によるリン鉱石還元とは異なり、粗リン酸にはCdなどの有害元素が含まれていないため、有害な副産物は生じない。リンの二次資源に含まれる有害成分は粗リン酸の製造中に効果的にほぼ除去できるため、EAF法と比較して下流工程の精製負荷が大幅に軽減される。(3) さらに注目すべき最大の利点として、本プロセスは国内産の二次リン資源を原料として利用するため、輸入黄リンおよびリン鉱石への依存から脱却することが可能となる。

この黄リン製造プロセスの工業的生産への実体化を進めるために、総合商社および経済産業省の支援を受け、小型実験装置における実験結果に基づいて第1ステップとして日産5kgの黄リン生産デモプラントを建設した。このデモプラントでこれまで1年間の運転を実施し、半導体メーカーから出る廃リン酸等を用いて還元を行うなど様々な操業条件において黄リン生産を行い、条件によっては廃リン酸から約10kg- P_4 /日の高純度黄リン生産できることを実証した。第2ステップとして、これらの結果に基づいて、1日当たり1トンの黄リンの生産規模設計を進めており、更にその次のステップである商業プラントの建設は、2028年度内に開始する予定である。最終的に、2030年頃に年間12000トンの黄リンを国内自給することを目標として掲げている(図2)。

6 二次リン資源からの粗リン酸製造法の開発

これまでに述べたように粗リン酸の熱炭素還元により高純度黄リンを製造するプロセスの基本技術は詳細な技術課題を

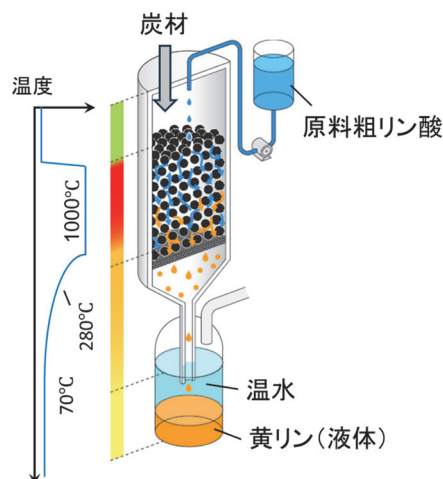


図5 RinPhos法の反応装置概略 (Online version in color.)

除きほぼ完成している。そのため目的としている海外のリン資源に依存しない黄リンの自給自足国内生産を可能とするには原料となる粗リン酸をリンの国内二次資源（製鋼スラグと下水汚泥）から経済的に見合う価格で製造できるかどうかにか大きく依存している。

下水汚泥中のリンを回収する技術はすでに存在し、回収プラントも世界中で約300か所程度稼働しているが、経済的に採算が取れているプラントはなく、地方政府の補助金支援により操業している。

リンの全量を輸入に頼るわが国において、長期的かつ安定的なリン資源の確保について大きな懸念があることを日本政府も認識し始め、国土交通省では平成20年度に、リン資源化事業の実施について検討する「下水道におけるリン資源化検討会」を設置して下水や下水汚泥からのリン回収、活用について、積極的に推進していく方針を打ち出した。

EUにおいては長年にわたり下水汚泥からの粗リン酸製造の研究が長年にわたり精力的に進められてきたが、未だ経済的に成立するプロセスは開発されていない。それにもかかわらずドイツ連邦議会は、下水処理後の汚泥中のリンを回収しその再利用を図る汚泥令の修正案「2029年以降大規模な下水処理場において汚泥に含まれるリンをすべて取り除くことが義務付ける」を可決した。今回の修正案では、リン回収の技術に関しては特に定めはなく、画期的な方法の導入を積極的に支援している。現在ドイツではこの修正汚泥法の制定によりリン回収技術の開発研究が活発化し、多くの企業が革新的リン回収技術の確立を目指し熾烈な開発競争を行っている。政府は経済的に見合うリン回収プロセスが実現すれば、これをドイツ全土で採用実施することによりドイツのリン輸入量は激減し、リンの輸入から自立できるとしている。

このように国内外で下水汚泥からのリン回収の研究開発が活発化し始めたことにより下水汚泥からの粗リン酸製造プロセス開発に関して今後経済的に見合うプロセスの出現を期待したい。

もう一つのリンの国内二次資源である製鋼スラグは (1) 数

か所の製鉄所に集中して大量に発生し、(2) そのスラグ組成も大略一定でかつ (3) 重金属等の有害物質も含まれていないなど、下水汚泥に比べて様々な利点があり、非常に魅力的であるが、製鋼スラグからのリン回収技術の研究はあまり進んでいないのが現状である。製鋼スラグ中のリン回収に関してはYuら²¹⁾により詳細な解説がなされているが、製鋼スラグ中のリンを粗リン酸として回収するプロセスの研究は非常に少なく²²⁾、まだ開発途上にある段階である。

粗リン酸からの黄リン製造技術を確立した今、国内での自給自足の黄リン製造を実現するには、経済的に採算が取れる国内リン二次資源からの低コスト粗リン酸製造プロセスの確立が必要である。そのため、著者らの研究グループでは、下水汚泥および製鋼スラグからのリン回収研究を進めている。リン酸原料としての製鋼スラグと下水汚泥の特徴を表1にまとめる。両者は似て非なるものであり、工業的なリン酸原料とするための技術課題はかなり異なるが、直近で国土交通省の支援を得て、下水汚泥焼却灰からリン酸を抽出し、そこから高純度黄リンを作る実証実験を開始した²³⁾。スラグからのリン回収において、鉄鋼業のメリットは豊富なリン二次資源のサプライヤーになりえることと、リン回収後の残渣の高炉リサイクルポテンシャル²⁴⁾である。脱リンスラグに不可避免的に酸化ロスする鉄の量は無視できる量ではなく、リンさえ分離できれば鉄資源としての価値も生じる。また、豪州に大きな賦存量がある高リン鉄鉱石（表2）を鉄のみならずリンのソースとして積極利用できれば、我が国の鉄鋼業が高級鋼とリンの同時サプライヤーとして世界にアピールできることも決して夢ではない。





7 まとめ

すべてのリン製品は元を正せば下水汚泥といえどもすべてリン鉱石由来である。一方同じリンの二次資源である鉄鋼スラグ中のリンは鉄鉱石中に存在しているリン酸化物に由来し

表1 リン酸原料としての製鋼スラグと下水汚泥焼却灰の比較

	下水汚泥焼却灰	製鋼スラグ
P ₂ O ₅ 濃度	10~35	1~5
塩基度	0.05~0.5	1.5~3
P ₂ O ₅ 存在相	(Al,Fe)PO ₄ 固溶体	Ca ₂ SiO ₄ -Ca ₃ P ₂ O ₈ 固溶体
SiO ₂ 存在相	ほぼ純粋なSiO ₂	Fe _x O-CaO-SiO ₂ 混晶
Fe _x O _y 濃度	2~25	15~25
リン酸回収時の懸念点	予測できない重金属類や凝集剤等が含まれている場合がある	フリーライムが含まれている場合がある

表2 豪州Brockman 鉱石のリン濃度レベルによる比較²⁵⁾

		低リン鉱石	高リン鉱石
鉄品位、 不純物濃度 (mass%)	Fe	63~64	56~62
	P	<0.07	0.1~0.15
	Al ₂ O ₃	2.0~2.2	2.0~2.2
	結晶水	2.0~3.0	5.0~7.0
採掘時期(年)と採掘量実績・見込(矢印の大きさを表示)	1965~2000		
	2000~2040		

ており、天然の未利用リン資源とみなすことができる(ただし昔、フランスで高リンミネット鉱を用い、スラグにリンを濃縮させて肥料とした例はあるが、特殊で一般的な事例ではない)。製鋼スラグからのリン回収を行うことはリン鉱石に全く依存しない新たなリン資源の利用が可能になることを示している。このことは、今後直面するリン鉱石の枯渇化危機を大きく軽減することができ、世界が直面しつつあるリン供給問題への多大な貢献となる。特に豪州には膨大な量の高リン鉄鉱石が存在し長期にわたり枯渇化の恐れもない。

製鋼スラグからの経済的リン回収プロセスを確立すれば、現在のリン鉱石をベースとする不安定なリン供給システムから離脱し日本独自の安定したリン供給システムが構築できる。EUで進められてきた黄リン製造プロジェクトのように、例えば鉄鋼協会が主体となり鉄鋼各社と各大学が連携し大規模プロジェクトとしての製鋼スラグからの粗リン酸製造プロセス開発が進められることを期待したい。

謝辞

黄リン製造プロセスの開発研究の一部は、住友商事、経済産業省、国土交通省、および、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成を受け実施されました。この場をお借りし深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 尾野均, 稲垣彰, 榊井為則, 成田裕, 満尾利晴, 野坂詔二, 合田進: 鉄と鋼, 66 (1980), 1317.
- 2) 塩見純雄, 村木靖徳, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), 1504.
- 3) H. Suito and M. Tokuda: ISIJ Int., 35 (1995), 1079.
- 4) リン循環産業振興機構HP: <https://www.pido.or.jp/>
- 5) K. Matsubae-Yokoyama, H. Kubo, K. Nakajima and T. Nagasaka: J. Ind. Ecol., 13 (2009), 687.
- 6) 独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構(JOGMEC): 鉱物資源マテリアルフロー; リン (P), 2018

- 7) U.S. Geological Survey: "Mineral Commodity Summaries 2018", National Minerals Information Center, (2018), 123.
- 8) Food and Agriculture Org. (FAO), United Nations: World fertilizer trends and outlook to 2020 summary report, (2017).
- 9) 大竹久雄, 長坂徹也, 松八重一代, 黒田章夫, 橋本光史: リン資源枯渇危機とはなにか, 大阪大学出版会, (2011).
- 10) H. Ohtake and S. Tsuneda: Phosphorus Recovery and Recycling, Springer, (2019).
- 11) European Commission: "Critical raw materials". https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en
- 12) K. Matsubae, J. Kajiyama, T. Hiraki and T. Nagasaka: Chemosphere, 84 (2011), 767.
- 13) E. Webeck, K. Matsubae, K. Nakajima, K. Nansai and T. Nagasaka: Global Env. Res., 19 (2015), 9.
- 14) NKKテクノサービス: 経済産業省平成年度廃棄物等用途開発・拡大実施事業報告書, (2000).
- 15) A. Schönberg, K. Samiel and K. H. Raupenstrauch: Oster Waser- und Abfallw., (2014) 66:403-407.
- 16) M. Rapf: Proc. Intern. Recy. Recov. Conf., Berlin, (2012).
- 17) European Sustainable Phosphorus Platform HP: <https://www.phosphorusplatform.eu/>
- 18) R. E. Threlfall: "The Story of 100 years of phosphorous making 1851-1951", Oldbury Albert & Wilson Ltd., (1951), 49.
- 19) H. Yu, R. Yoshida, H. Ohtake, Y. Sasaki and T. Nagasaka: Resour. Conserv. Recy., 21 (2024), 107868.
- 20) R. Yoshida, J. Yoshida, H. Yu, Y. Sasaki and T. Nagasaka: Intern. J. Metall. Mater. Eng., 13 (2019), 527.
- 21) H. Yu, Xin Lu, T. Miki, K. Matsubae, Y. Sasaki and T. Nagasaka: Resour. Conserv. Recy., 180 (2022), 106203.
- 22) T. Iwama, R. Inoue and S. Ueda: ISIJ Int., 65 (2025), 1043.
- 23) 国土交通省HP: https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo_sewerage_tk_000997.html
- 24) 松八重(横山)一代, 久保裕也, 長坂徹也: 鉄と鋼, 95 (2009), 306.
- 25) A. Brent: Best in Class Australia's Bulk Commodity Giants, Australian Iron Ore, Minerals Council Australia, (2021), 13.

(2025年7月3日受付)