

氏 名	もちやま とくみ
本 籍（国 籍）	用 山 徳 美
学 位 の 種 類	富 山 県
学 位 記 番 号	博士(工学)
学位授与年月日	工博 第268号
学位授与の要件	平成28年9月26日
研究科及び専攻	学位規則第5条第1項該当 課程博士
学位論文 題目	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
	リン資源の持続的利用のためのリン酸製造技術の 開発
学位審査委員	主査 教 授 大石 好行
	副査 教 授 八代 仁
	副査 教 授 白井 誠之
	副査 准教授 横田 政晶

## 論 文 内 容 の 要 旨

リン鉱石資源の持続的利用に向けて、世界のリン鉱石資源の延命と採掘コストの低減のために低品位リン鉱石の使用技術を開発することは重要である。一方、リン資源の循環型社会の実現に向けて、国内の未利用リン資源であるリン賦存量の大きい下水汚泥の焼却灰のリン酸製造への再資源化事業への取り組みにも期待が寄せられている。そこで、本研究の技術課題は、（１）低品位リン鉱石のリン酸製造への使用技術と（２）焼却灰のリン酸製造への使用技術の開発であるが、共通の技術課題としてリン酸液中の金属が問題となり、（３）リン酸液中の金属の除去技術についても検討し、総合的なリン酸製造技術の確立を目指した。

（１）シリカおよびアルミニウム含量の多い低品位リン鉱石の使用技術に関する検討

リン酸製造において、副産する石膏の結晶形状は製造運転および石膏の品質に関係する重要な問題となる。リン酸液中での石膏晶析のモデル実験を構築し、石膏晶癖への $F^-$ と $Al^{3+}$ 濃度の影響を検討した。その結果、リン酸液中の $F^-$ および $Al^{3+}$ イオン単独では針状結晶になるが、 $F^-$ および $Al^{3+}$ 共存により $F/Al$ モル比4で結晶に析出し、石膏結晶の長軸方向の成長が抑制されることを明らかにした。一方、リン酸液中の $F/Al$ モル比が1以下になると細長い板状結晶となるが、リン酸液中の $F$ 濃度と $F/Al$ モル比を制御することにより、二水石膏の晶癖を制御できることを明らかにした。シリカおよびアルミニウム含量の多い低品位リン鉱石を使用する時には、リン酸液中の $F/Al$ モル比が適正範囲から外れてしまい、細長い石膏結晶になるという現象を説明することができた。このような低品位リン鉱石を使用

する場合には、リン酸製造プラントにフッ素源として蛍石を添加することで、リン酸液中の F/Al モル比を適正化することができ、石膏の形状を改善し、要求される菱形板状または粒状の石膏結晶を製造できることを実証した。

## （２）下水汚泥焼却灰からのリン酸製造原料としての再資源化事業に向けた検討

下水処理場の下水汚泥焼却灰を収集し、その成分評価とラボスケールおよび商業運転設備でのリン酸製造試験を行い、焼却灰使用のための課題と使用可能な焼却灰の品質基準を明確にした。また、上記技術の応用による石膏結晶の形状制御を行うことにより、焼却灰を安定的に使用することが可能になり、再資源化を実証することができた。具体的には、焼却灰使用により影響する製品品質（石膏の鉛の溶出基準、石膏の結晶形状、肥料の有効成分規格）、使用可能な焼却灰品質（Pb 濃度：60 mg/kg 以下、 $P_2O_5$  濃度：30%以上、 $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO$  合計濃度：25%以下）、焼却灰の使用可能量（リン酸製造設備でリン鉱石に焼却灰を 2.5%混合して使用）を明らかにすることができた。

## （３）リン酸液からの金属除去技術の開発による低品位リン鉱石および焼却灰からのリン酸製造に関する検討

焼却灰の主成分の一つはリン酸アルミニウムであり、焼却灰から肥料用のリン酸を製造するためにはアルミニウムの除去が不可欠となる。リン鉱石の低品位化においても、鉄、アルミニウム、マグネシウムの増加がリン酸の品質に問題となる。そこで、共通の課題である金属の除去について検討し、焼却灰からのリン酸製造技術を確認した。具体的には、焼却灰をリン酸液で分解し、リン酸成分を抽出後、残渣は石膏とシリカの混合物でありセメント原料として使用することができる。このとき焼却灰に含まれるアルミニウムはリン酸液に溶解させる。リン酸液に溶解したアルミニウムにフッ化アンモニウムやフッ化ナトリウム等を添加して、副産物のクリオライト（ $Na_3AlF_6$ ）として回収し、アルミニウムを除去することができる。ただし、添加物であるフッ化物の経済的な供給、クリオライトの販売に向けた品質改善、実需者からの評価等の実用化に向けては、今後の技術課題である。このリン酸液からのアルミニウムの除去技術を応用することで、金属含量の多い低品位リン鉱石を使用した場合でも、リン酸液の金属濃度の低減が可能になり、肥料用リン酸液の品質に十分対応できるリン酸液の製造が可能になる。このように、実用化への課題が残るものの、低品位リン鉱石および下水汚泥焼却灰からのリン酸製造のための基礎技術を確認することができた。

本研究では、低品位リン鉱石および焼却灰からのリン酸製造において、共通の技術課題であったリン酸液からの金属除去の技術を提案でき、リン鉱石資源の持続的利用およびリン資源の循環型社会の形成に貢献できると期待している。今後は、リン酸液からのアルミニウムの除去技術において、副産物の実需評価、フッ素添加剤の経済的な確保などの実用化への課題を解決し、実用化に向けた取り組みを行う予定である。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、リン鉱石資源の持続的利用と未利用リン資源の再資源化のために、低品位リン鉱石および下水汚泥の焼却灰を用いるリン酸製造技術の開発に関するものである。

リン鉱石資源の枯渇が大きな問題となっている近年においては、リン鉱石資源の持続的利用に向けてリン鉱石資源の延命のために、低品位リン鉱石を用いるリン酸製造技術の開発は急務となっている。また、リン資源である下水汚泥の焼却灰を用いるリン酸製造技術の開発にも大きな期待が寄せられている。

本論文では、上記のリン酸製造における技術課題として、シリカ含量の多い低品位リン鉱石からのリン酸製造における副産石膏の結晶形状制御の確立、下水汚泥焼却灰からのリン酸製造技術の確立、リン酸製造におけるリン酸液からの残留金属の除去技術の確立を取り上げ、それぞれについて検討を行っている。

まず、シリカ含量の多い低品位リン鉱石を用いるリン酸製造においては、副産する石膏の結晶形状は製造プロセスおよび品質に大きく関係する。そこで、リン酸液中での石膏晶析のモデル実験により、石膏晶癖へおよぼすフッ素イオンとアルミニウムイオン濃度の影響を検討している。その結果、リン酸液中のフッ素イオンとアルミニウムイオンのモル比が大きくなるにつれて、細長い板状晶から柱状晶や粒状晶に変化することを見だし、二水石膏の晶癖を制御できることを明らかにしている。

次に、シリカ含量の多い低品位リン鉱石を用いるリン酸製造においては、リン酸液中のフッ素イオンとアルミニウムイオンのモル比が小さくなり、細長い石膏結晶になるという問題が起こる。そこで、フッ素源として蛍石を添加することにより、リン酸液中のフッ素イオンとアルミニウムイオンのモル比を大きくすることで、石膏の結晶形を改善し、ろ過性がよく石膏ボード用途に適した菱形板状晶または粒状晶の石膏を製造できることを実証している。

下水汚泥焼却灰をリン酸製造原料として用いる再資源化事業に向けた検討においては、各地の下水処理場の下水汚泥焼却灰を収集し、その成分分析と実験室および商業運転設備でのリン酸製造試験を実施し、焼却灰を使用する場合の課題と使用可能な焼却灰の品質基準を明らかにしている。また、上記の石膏結晶の形状制御技術を適用することで、焼却灰を安定的に使用することが可能となり、再資源化事業目標の焼却灰使用割合 2.5%を実証し、焼却灰使用により影響するリン酸液および石膏の品質の基準値を達成することに成功している。

焼却灰の主成分の一つはリン酸アルミニウムであり、焼却灰から肥料用のリン酸液を製造するためには、アルミニウムの除去が重要な課題である。そこで、焼却灰を用いるリン酸製造において、アルミニウムの除去技術の開発を検討している。その結果、焼却灰のリン酸分解によりリン酸成分を抽出して、残渣である石膏とシリカの混合物はセメント原料として資源化することができる。リン酸液に

溶解しているアルミニウムはフッ化物を添加することで副産物のクリオライトとして回収して、アルミニウムを除去する技術を確立している。

このリン酸液からのアルミニウムの除去技術は、金属含量の多い低品位リン鉱石を使用したリン酸製造にも応用することができ、リン酸液の金属濃度の低減が可能になり、肥料用リン酸液の品質に十分対応できるリン酸液の製造が可能となっている。

以上のように、本論文では、低品位リン鉱石および下水汚泥の焼却灰を用いるリン酸製造において、石膏結晶の形状制御技術と製造リン酸液からの金属除去技術を確立し、リン鉱石資源の持続的利用およびリン資源の循環型社会の形成に大きく貢献するものと期待される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

### **原著論文名（1編を記載）**

湿式法リン酸製造におけるセッコウ晶癖に及ぼすフッ素およびアルミニウムイオンの影響，用山徳美，森田一弘，大石好行，Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.24, No.1（2017） 印刷中